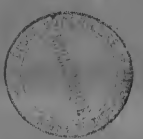
ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

CONCOURS D'AGRÉGATION

(SECTION D'HISTOIRE NATURELLE MÉDICALE, DE PHARMACIE ET DE ZOOLOGIE).

DES PRÉPARATIONS MERCURIELLES;

DU MERCURE ET DES COMPOSÉS MERCURIAUX USITÉS EN MÉDECINE.



THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE

PAR ERNEST BAUDRIMONT
Docteur ès sciences, Pharmacien de première classe,
Officier d'Académie, etc.

PARIS.
IMPRIMÉ PAR E. THUNOT ET Cie.
RUE RACINE, 26.
1864

à Monsieur Chatin, Membre de l'académie de Médecine, Professeur à l'École de Pharmacie de Paris.
Témoignage de mon affectueux dévouement
E. Baudrimont

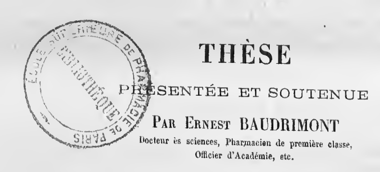
ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

CONCOURS D'AGRÉGATION

(SECTION D'HISTOIRE NATURELLE MÉDICALE, DE PHARMACIE ET DE ZOOLOGIE).

DES PRÉPARATIONS MERCURIELLES;

DU MERCURE ET DES COMPOSÉS MERCURIAUX USITÉS EN MÉDECINE.



THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE

PAR ERNEST BAUDRIMONT
Docteur ès sciences, Pharmacien de première classe,
Officier d'Académie, etc.

PARIS.
IMPRIMÉ PAR E. THUNOT ET Cie,
RUE RACINE, 26.
1864

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE.

JUGES DU CONCOURS.

MM. BRONGNIART, Membre de l'Institut, Professeur au Muséum d'Histoire Naturelle, *Président.*

BUSSY, Membre de l'Institut, Directeur de l'École de Pharmacie.

CLAUDE BERNARD, Membre de l'Institut, Professeur au Collége de France.

GUIBOURT, Membre de l'Académie de Médecine, Professeur à l'École de Pharmacie.

LE CANU, Membre de l'Académie de Médecine, Professeur à l'École de Pharmacie.

CHATIN, Membre de l'Académie de Médecine, Professeur à l'École de Pharmacie.

OPPERMANN, Doyen de la Faculté de Médecine de Strasbourg.

BÉRARD, Correspondant de l'Institut, Doyen de la Faculté de Médecine de Montpellier.

JUGES SUPPLÉANTS.

MM. DELAFOSSE, Membre de l'Institut, Professeur à la Faculté des Sciences.

REGNAULD, Membre de l'Académie de Médecine, Professeur à la Faculté de Médecine.

BAILLON, Professeur à la Faculté de Médecine.

CHEVALLIER, Membre de l'Académie de Médecine, Professeur à l'École de Pharmacie.



En abordant le sujet de cette thèse, j'avais nourri l'ambitieux projet de faire la *Monographie chimique du mercure*. Guidé par cette malencontreuse idée, bercé par ce fol espoir, j'ai fouillé avec ardeur toutes les archives scientifiques qui se trouvaient à ma disposition, pour y recueillir les matériaux de cette étude. Mais quels ne furent pas ma surprise et mon désappointement, lorsque je dus reconnaître que *six mois* étaient insuffisants pour la réalisation d'une telle œuvre!... Aussi isolé que puisse paraître ce sujet scientifique, il est d'une étendue immense par les recherches sans nombre qu'il a suscitées jusqu'ici. En réunissant la partie pharmaceutique à la partie chimique, on arrive à un total fabuleux de mémoires et de publications. — Lorsque je dis *total*, je fais usage d'une expression bien hasardée, car après avoir passé en revue toute la bibliothèque de l'École de pharmacie, je restai stupéfait lorsqu'on me fit connaître la multiplicité des collections qui pouvaient encore m'apporter leur vaste contingent de travaux originaux, et que le digne et savant M. Lemercier voulut bien mettre à ma disposition. — Heureusement peut-être, il était trop tard, car je devais m'imposer des limites à cause du peu de temps qui me restait.

Malgré le vif regret que j'éprouvais de n'avoir fait que la moitié de la besogne, je fus encore bien embarrassé, je dois l'avouer humblement, lorsqu'il fallut tirer partie des notes que j'avais amassées, des analyses que j'avais faites, des extraits que j'avais enregistrés. — Rien que la classification de tous ces documents devait exiger un labeur exorbitant. Que serait-ce donc de la rédaction?... Mais j'avais commencé; j'étais trop avancé pour regarder en arrière, et je dus persister dans cette pénible voie.

Aujourd'hui, j'arrive avec un travail incomplet, quoique déjà considérable. J'aurais pu l'étendre davantage, il est vrai, et cependant il aurait gagné à être réduit, condensé.

Si les faits, fruits de l'observation et de l'expérience, sont le point de départ de toute science, les idées générales qui en découlent donnent seules à ceux-ci toute leur valeur. Or l'idée philosophique se dégage difficilement d'un chaos et disparaît souvent sous le poids des détails. C'est là peut-être un défaut que je n'ai pas suffisamment évité. Cependant j'ai tenté, chaque fois que cela m'a été possible, de mettre la théorie d'accord avec l'expérience; mais l'imagination reste quelquefois stérile en face des problèmes sans nombre que l'étude fait naître à chaque pas.

Il est encore bien d'autres reproches qui pourront peser sur ce travail! Puisque j'avais traité de quelques *mercuriaux* inusités en médecine, pourquoi n'avoir pas parlé de toutes les substances qui se rattachaient au mercure? Ou bien, pourquoi n'avoir pas sacrifié, au contraire, les développements donnés à la partie chimique pour faire place entière aux éléments pharmaceutiques de la question? — Mais je répondrai à cela que j'ai fait tous mes efforts pour ne pas faire primer l'une de ces choses aux dépens de l'autre; car il ne s'agissait pas ici de rapporter *quand même* toutes les formules des médicaments qui ont pour base le

mercure ou l'un de ses dérivés; l'inutilité d'une pareille exhibition n'a pas besoin d'être démontrée! Il fallait seulement s'adresser à tous les médicaments chimiques bien définis que ce métal a pu nous donner, et ne suivre ceux-ci que dans les préparations pharmaceutiques dont la composition invariable, ainsi que l'usage général et plusieurs fois séculaire, devait leur mériter une mention spéciale; tels sont principalement la pommade mercurielle, la pommade citrine et l'emplâtre de Vigo.

Le vif désir d'apporter à ce sujet mon tribut de recherches me possédait aussi au début de ma tâche, car je pensais qu'il devait y avoir encore bien des questions à résoudre par voie expérimentale; mais il ne m'a pas été possible de faire marcher tant de choses à la fois. Tout au plus ai-je dû me contenter de quelques tentatives bien modestes, me réservant de diriger plus tard mes efforts vers les points restés obscurs, ou qui paraissent mériter confirmation.

Quelque chose m'embarrassait encore beaucoup. Ayant amassé, pendant quatre mois entiers, tous les documents bibliographiques que j'avais pu découvrir, laisserai-je perdre une pareille récolte? Abandonnerai-je complétement l'*idée monographique* qui m'avait poursuivi? Si, d'un autre côté, il me fallait mettre en ordre et insérer tous ces matériaux dans mon travail, il en résulterait des frais d'impression qui viendraient s'ajouter à ceux, déjà trop lourds, hélas! que j'avais à supporter.....

C'est cet embarras qui m'a fait imaginer de condenser, autant que possible, toutes mes notices bibliographiques au moyen d'un mécanisme particulier. Pour ne pas multiplier les citations, chaque recherche, chaque travail ne sera indiqué qu'une fois, surtout pour les publications mensuelles ou hebdomadaires. A l'aide d'un numéro placé dans le texte même de la rédaction et qui renvoie au tome et à la page de la source à laquelle j'ai puisé, il m'est devenu possible de citer un fait au-

tant de fois que cela était nécessaire, sans pour cela succomber sous le fardeau de frais considérables. — J'espère être parvenu, ce stratagème aidant, à résoudre le problème, si difficile pour la plupart des gens, de faire beaucoup avec peu. — Bien entendu que je parle ici au point de vue de la bibliographie, non à celui de la thèse elle-même, dont j'abandonne l'appréciation à qui de droit.

Dans le cours de ces études, j'aurai souvent à parler des travaux de mes bons et excellents professeurs, et particulièrement des importantes recherches consignées dans la thèse inaugurale de M. Guibourt. Ceux qui connaissent mon besoin d'indépendance sauront bien ne pas voir d'adulation dans les éloges que j'en pourrai faire, mais y trouver simplement l'expression d'un sentiment de justice et de vérité.

DES

PRÉPARATIONS MERCURIELLES;

MERCURE ET COMPOSÉS MERCURIAUX

USITÉS EN MÉDECINE.

Introduction.

L'importance de la question qui forme le sujet de cette thèse est considérable, tant au point de vue chimique que pharmaceutique. En effet, la chimie du mercure présente, ainsi qu'on le verra plus loin, des faits exceptionnels et remarquables : la densité de vapeur de ce corps, le dimorphisme de la plupart de ses dérivés, leur union avec l'ammoniaque, et surtout la propriété que possèdent ses composés binaires d'entrer, pour plusieurs équivalents, dans les combinaisons salines mercurielles; toutes ces particularités donnent à l'histoire de ce métal un attrait peu ordinaire.

D'un autre côté, l'étude constante qu'on a faite de son action physiologique et des modifications qu'il imprime à l'organisme, lorsque celui-ci est placé dans certaines conditions pathologiques; le rôle considérable qu'il a joué, surtout comme médicament spécial, vis-à-vis des maladies syphilitiques, le font regarder comme un des agents thérapeutiques les plus puissants que la nature ait mis à notre disposition. De là les formes pharmaceutiques si variées sous lesquelles nous le verrons se produire.

En présence de tant d'éléments divers, le plan de ce travail sera cependant des plus simples. Je prendrai un à un les composés mercuriaux qui ont été ou qui sont usités en médecine; je les étudierai au point de vue chimique et dans leurs applications à la pharmacie. Lorsque le sujet le comportera, je discuterai les faits douteux, ou qui seront susceptibles d'interprétations opposées. L'histoire des sciences étant le flambeau qui éclaire la marche de leurs progrès, je ne négligerai pas, autant qu'il sera en mon pouvoir, d'établir l'his-

torique des corps dont j'aurai à m'occuper. Enfin, mon travail une fois achevé, je m'efforcerai d'en déduire les quelques généralités qui pourront en découler.

L'énorme développement que ce sujet était susceptible de recevoir me laisse peu de chances d'être complet : bien des points intéressants auraient mérité une plus ample discussion que celle qu'ils ont fait naître ici ; mais tout m'imposait des limites !

Quoi qu'il en soit de la faiblesse de l'œuvre, je m'estimerais heureux si, aux yeux de ceux qui auront à me juger, la bonne volonté pouvait tenir lieu de talent.

MERCURE MÉTALLIQUE.

Historique. — Étymologie. — Synonymes. — Le MERCURE paraît avoir été connu très-anciennement, comme cela est arrivé pour tous les autres métaux que la nature nous offre à l'état de liberté, ou qui sont d'une extraction facile (Hœfer, 275).

Son nom lui vient, dit-on, de la planète Mercure, à laquelle on le rattachait, en raison des rapports que ceux qui cultivaient l'*art sacré* croyaient établis entre les métaux et les astres (276). Mais ne se pourrait-il pas que ce nom de Mercure fût lié avec celui par lequel on désignait souvent l'*Hermès trismégiste* des anciens Égyptiens, l'inventeur de la chimie et le suprême oracle des alchimistes ?

Connu des Grecs et des Romains, le mercure a été nommé par eux vif-argent (*argentum vivum*), et hydrargyre ou argent liquide (ὕδωρ et ἄργυρος), la première dénomination s'appliquant au mercure natif, la deuxième employée pour distinguer le métal préparé artificiellement (275).

Ce corps qui, par sa fluidité, faisait contraste avec les autres matières métalliques, a été de la part des alchimistes la source de travaux considérables, de recherches infatigables, ayant pour but l'*art divin, le grand œuvre*, c'est-à-dire la transmutation des métaux (277). Aussi fut-il tourmenté de mille et mille manières, afin de lui faire perdre cette fluidité sans laquelle il eût été de l'argent. (Ainsi pensait-on?) — D'un côté, on cherchait à lui donner du corps, à le fixer en étouffant sa vapeur, afin de lui enlever de sa subtilité. De là ces tentatives étranges, presque grandioses à force d'être insensées,

et qui consistaient à remplir de mercure des boules de fer épaisses et creuses, qu'on fermait ensuite hermétiquement, et qu'on jetait au milieu d'un brasier ardent. — Ces bombes monstrueuses n'étaient pas encore rouges de feu, qu'elles éclataient par une force irrésistible et avec un fracas épouvantable, renversant, brisant tout ce qui se trouvait sur le passage de leurs fragments meurtriers (213, 214).

D'un autre côté, ce métal était soumis à l'action d'une chaleur moins exagérée sans doute, mais capable cependant de le volatiliser, de le distiller sans discontinuité, pendant des mois et même des années entières (213, 214). Le nom d'*enfer*, qu'on donnait aux vases dans lesquels on pratiquait cette patiente et laborieuse opération, ne paraîtrait-il pas, d'après cela, justement mérité?

Tous ces essais, quoique infructueux, n'étaient pas cependant complétement perdus pour la science. — Ces expériences multipliées, cette investigation sans relâche, cet acharnement inouï à la poursuite du grand œuvre, faisaient naître le plus souvent des découvertes utiles, quelquefois importantes. Mais il faut le dire, les faits acquis, bons en eux-mêmes, étaient singulièrement travestis par les explications les plus irrationnelles, par les théories les plus obscures et les plus fausses qu'ait pu permettre l'absence de toute méthode scientifique.

A cette époque de science alchimique, les métaux étaient considérés comme des corps composés de soufre et de mercure (279) ; mais il ne faut pas entendre par là le soufre et le mercure tels que nous les connaissons aujourd'hui et tels qu'on les possédait déjà : c'étaient deux principes hypothétiques et, pour ainsi dire, la semence des métaux. C'est comme cela qu'on doit comprendre ce que l'on désignait alors sous le nom de *Mercure des philosophes* (282) (*).

Cette idée de la composition des métaux se répercuta longtemps encore à travers les opinions de ces temps peu scientifiques ; aussi peut-on lire dans les OEuvres de N. Abraham de la Framboisière (Lyon, 1669) cette phrase qui en est bien certainement le reflet : « Le vif-argent est une eau visqueuse assemblée avec une terre blanche très-pure. Cettuy-là est comme germe paternel, et cettuy-cy comme semence maternelle des métaux qui se forment dans la matrice de la terre » (206).

(*) Il en est de même de l'un des cinq principes ou éléments de la matière, admis par Paracelse, et qu'il nommait *mercure* ou *esprit* (285).

Le mercure n'était même pas considéré par tous comme un métal parfait, ainsi que cela résulte d'un autre passage du même auteur :

« Mais le vif argent que les chymistes appellent tout exprès mercure, doit être exclud des métaux parfaits pource que ce n'est pas un corps constant pour endurer le marteau, joint que selon leur doctrine même, c'est un principe métallic. Or, y a-il grande diférence entre les principes et les corps qui en sont issus et composez. » (206).

Malgré cela, les alchimistes lui attribuaient une haute vertu et le nommaient *Eau d'or*, supposant par là qu'il jouait le principal rôle dans la transmutation des métaux imparfaits en or. Ils le nommaient encore *Eau sphérique*, *Eau d'immersion* ou *de purification*, par allusion à l'usage qu'on en faisait dans l'affinage des métaux nobles (276).

Si le mercure fut tourmenté pour la réalisation du grand œuvre, au point de vue des richesses qui devaient en résulter, il fut également mis à l'épreuve par les mêmes chercheurs qui espéraient en extraire un principe doué de propriétés miraculeuses, capable de prolonger la vie en s'opposant à toute espèce de maladie : c'était là leur *Panacée universelle* (277).

La médecine profita des expériences qui furent tentées dans cette voie, et les combinaisons mercurielles devinrent bientôt d'un usage général, même à l'intérieur, malgré le renom terrible de poison de toutes choses (*Venenum rerum omnium*) que lui laissèrent les Romains (275). C'est surtout à l'époque à laquelle la syphilis déborda sur l'Europe, que les médecins surent trouver dans le mercure un spécifique puissant à l'aide duquel on put combattre cet horrible mal (284). Ajoutons que la découverte du Nouveau-Monde, en dotant le continent européen du produit de mines d'argent presque inépuisables, servit beaucoup à l'extension des usages industriels du mercure, par sa large application au procédé d'amalgamation (287).

Pour en finir avec ce rapide historique, il faut encore faire remarquer que le mercure ne prit rang parmi les corps simples que lors de la réforme chimique, opérée de 1774 à 1784 à la suite des immortels travaux de Lavoisier (225).

Propriétés organoleptiques. — A la température ordinaire le mercure affecte l'état liquide. Par son éclat métallique si vif, par son opacité, par sa couleur blanche à peine bleuâtre, il rappelle l'argent. Il est sans odeur et sans saveur. Quoique liquide, il ne mouille pas les parois des vases qui le contiennent; aussi son ménisque est-il convexe. Il contracte cependant quelque adhérence

avec certaines surfaces métalliques (or, argent, cuivre, etc.) Il ne mouille le verre que lorsqu'il est en partie oxydé ; alors son ménisque est plat, et le baromètre qui le contiendrait dans cet état donnerait des indications fautives (554.)

Le mercure est si fluide que la main ne saurait le saisir ; il fuit sous les doigts et peut être divisé en une infinité de petites gouttelettes sphériques d'une extrême mobilité.

Propriétés physiques. Sa densité est considérable ; elle est de 13,59583 (Regnault, 153). Il est donc 10,467 fois plus pesant que l'air et 152,773 plus lourd que l'hydrogène. Il peut être comprimé de 0,00000295 de son volume par chaque atmosphère de pression (Grassi, 203).

Pendant longtemps le mercure fut considéré comme incapable de prendre la forme solide ; d'où le nom de *liqueur éternelle* que lui donnaient les Romains (275). Mais le 25 décembre 1759, plusieurs membres de l'Académie impériale de Saint-Pétersbourg profitèrent du froid excessif qui régnait alors pour tenter sa solidification (549). Ils l'obtinrent en plongeant les thermomètres qui recélaient ce métal dans un mélange de neige et d'esprit de nitre ; ils en retirèrent le mercure sous forme de petites boules métalliques que le marteau pouvait aplatir.

Les savants qui, les premiers, observèrent ce phénomène, le regardaient avec admiration. Quelle aurait été leur stupéfaction s'ils avaient pu connaître la miraculeuse expérience de M. Faraday (44), qui consiste à solidifier le mercure en présence d'un peu d'éther et d'acide carbonique solide *dans un vase rouge de feu* ! Hâtons-nous de dire, pour être juste, que ce mode opératoire n'était que l'amplification de celui que M. Boutigny avait si admirablement appliqué à la congélation de l'eau, dans son beau travail sur l'état sphéroïdal.

C'est à —40° (à —41° d'après M. Person, 89), que le mercure se solidifie en se contractant beaucoup, ce qui porte sa densité à 14,391. Il est alors malléable, susceptible de s'étendre sous le laminoir, et d'accepter les empreintes sous le choc du balancier. Sa ductilité, sa malléabilité et sa ténacité le placent entre le plomb et l'étain. On peut l'obtenir cristallisé ; il affecte la forme de l'octaèdre régulier.

Le mercure entre en ébullition à la température de + 360° (350° du thermomètre corrigé) ; sa vapeur est incolore. Dans le vide, son point d'ébullition descend de 90°, c'est-à-dire qu'il se fixe à + 270° (Taupenot, 501). La densité

de sa vapeur, déterminée autrefois par M. Dumas est de 6,976. A volume égal cette vapeur est 100 fois plus lourde que l'hydrogène.

A la température ordinaire la volatilisation du mercure n'est pas douteuse. On peut s'assurer de la production spontanée de sa vapeur en plaçant un peu de ce métal au fond d'un flacon et en suspendant une petite feuille d'or très-près de sa surface ; elle y blanchit bientôt (Faraday, 42.)

On a cru pendant quelque temps que le mercure, en s'évaporant, produisait un fluide qui n'obéissait pas à la loi du mélange des gaz et des vapeurs (Faraday, 42). Mais les observations de M. John Davy, d'une part (153), et celles de M. Brame de l'autre (192), ont démontré le peu de valeur de cette assertion. La tension de cette vapeur est à peine sensible à 0°. A 100°, elle équivaut à $0^{mm},5$ (60).

Sa dilatation absolue, à l'état liquide, croît avec la température ; elle est : de 0° à 100° $= \frac{1}{5550}$; de 100° à 200° $= \frac{1}{5425}$; de 200° à 300° $= \frac{1}{5300}$ (Dulong et Petit, 37). Ces nombres ont été un peu modifiés par les nouvelles expériences de M. Regnault (562).

La chaleur spécifique du mercure, trouvée par Dulong et Petit, est de 0,0330 (de 0 à 100°), et de 0,0350 (de 0° à 300°) (40). M. Regnault a obtenu 0,03332 pour le mercure liquide, et 0,03241 pour le métal solidifié entre — 40° et — 77°,5. (590). Sa chaleur latente de fusion égale 2,84 (Person, 590).

Quoique liquide, le mercure est un bon conducteur du calorique (204). Il doit cette propriété à sa nature métallique. On en profite pour réchauffer facilement les cuves hydrargyro-pneumatiques pendant l'hiver, en y plongeant un boulet rougi au feu. Il conduit également bien l'électricité (205). De là, son emploi pour en remplir les godets à travers lesquels doit passer un courant électrique.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES. — *Action dissolvante de l'eau.* — Le mercure est *insoluble* dans l'eau. Cependant on a préparé pendant longtemps, et l'on prépare peut-être encore une *Décoction mercurielle*, dite aussi *Eau mercurielle simple*, en prenant une partie de mercure et deux parties d'eau, qu'on fait bouillir pendant deux heures dans un matras en verre ; on sépare ensuite la partie aqueuse par décantation (Soubeiran, 644). Cette eau est donnée comme vermifuge.

Je crois pouvoir dire, sans beaucoup risquer, que l'insolubilité dans l'eau

est le propre de tous les métaux, sans en excepter le mercure. Que signifie donc alors une décoction mercurielle? — D'après Wiggers (487), l'eau aurait la propriété, non pas véritablement de dissoudre ce métal, mais d'en retenir environ $\frac{2}{1000}$ à l'état de vapeur diffusée. — Cela nous expliquerait pourquoi cette eau ne donne aucune indication lorsqu'on l'essaye par les réactifs; mais en y ajoutant un peu d'acide azotique, et en concentrant les liqueurs, Wiggers a pu y rendre sensible la présence du mercure. Le même essai tenté par Soubeiran, lui a encore mieux réussi, en substituant à l'acide azotique l'emploi du chlore et du sel ammoniac (644). Cependant, d'après des expériences faites autrefois avec beaucoup de soins par M. Girardin, d'une part (319), et par M. Paton de l'autre (326), l'insolubilité du mercure dans l'eau serait complète! — Je pense effectivement qu'il en est ainsi: l'expérience le prouve, lorsqu'on agit dans des conditions telles qu'il n'y ait en présence que de l'eau et du mercure tout à fait purs. — Or, il est évident que ce n'est que dans des conditions de pureté absolue de la part des agents mis en usage, qu'il faut toujours envisager les réactions chimiques! — Que maintenant, l'eau ordinaire attaque légèrement le mercure à l'aide des sels qu'elle contient toujours, c'est une chose possible, après tout, mais qui ne porte nullement atteinte à l'opinion que j'ai émise plus haut. Dans tous les cas, on doit reconnaître que la *Décoction mercurielle* présente, dans sa composition, une inconstance telle, qu'on devrait l'exclure de l'usage médical : *Un médicament n'est bon que lorsqu'il jouit d'une composition invariable.*

Action des agents chimiques — On a fait des expériences nombreuses et contradictoires pour décider si le mercure était oxydable à l'air, à la température ordinaire. Boerhaave, qui chauffa du mercure à 42° R. pendant quinze ans et demi dans le même vaisseau (561), n'obtint qu'un peu de poussière noire que l'eau et la trituration ramenaient à l'état métallique. Dans une autre expérience, ce patientissime chimiste attacha à l'axe d'un moulin un flacon contenant un peu de mercure (216). Après une agitation longtemps soutenue à l'aide de ce mécanisme original, il obtint cette fois une poudre noire, qu'il nomma *éthiops per se*. Dans sa thèse inaugurale (246, 247), M. Guibourt rapporte que sur trois expériences ayant pour but la vérification du même phénomène, il obtint deux fois cet *éthiops per se* ou protoxyde de mercure, par la simple agitation du métal dans un flacon plein d'air. Ce consciencieux observateur croit donc pouvoir assurer que le mercure s'oxyde dans un

air humide. Quant à ce qui peut arriver dans l'air exactement desséché, il avoue ne pas l'avoir essayé (*). Fourcroy a laissé aussi quelques expériences qui prouvent la facile oxydation du mercure à l'air (222).

Aujourd'hui, les belles expériences de M. Berthelot sur l'absorption peu active de l'éthylène par l'acide sulfurique concentré, sur la décomposition lente de l'acide bromhydrique par le mercure (94), ne laissent aucun doute sur l'influence qu'un temps prolongé peut exercer sur les actions chimiques. L'oxydation lente et spontanée du mercure à l'air, paraît donc des plus probables.

Quant à celle qu'il éprouve de la part de l'oxygène atmosphérique à une température élevée, elle n'est pas douteuse. Les alchimistes ont fort longtemps pratiqué cette opération dans l'espoir de fixer le vif-argent, c'est-à-dire de lui faire perdre sa volatilité, tout en lui conservant ses propriétés métalliques. — L'oxyde obtenu ainsi, était nommé par eux *précipité per se.* Il prend naissance lorsque le mercure est maintenu bouillant au contact de l'air pendant plusieurs semaines. — L'oxygène pur paraît activer beaucoup cette oxydation (Fourcroy, 222). — Elle est très-rapide, même à la température ordinaire, quand l'oxygène est à l'état d'ozone (Schœnbein, 133).

Le mercure s'unit facilement au soufre, même par une simple trituration; mais l'action que ces deux corps exercent l'un sur l'autre est bien plus prompte et bien plus vive sous l'influence de la chaleur : il y a même projection au moment de la combinaison. Cette union est si marquée, que M. Brâme l'a mise à profit (192) pour démontrer la grande extension que prennent les vapeurs de mercure à la température ordinaire, en y exposant du soufre utriculaire qu'il plaçait dans des tubes de verre, à une distance assez grande du bain métallique vaporisable : ce soufre y devenait noir.

De son côté, M. Péan de Saint-Gilles (200) a fait remarquer que l'état moléculaire de ce corps avait une grande influence sur son union avec le mercure : d'après ses expériences, le soufre soluble serait beaucoup mieux absorbé par celui-ci que le soufre insoluble. — Même à froid, l'hydrargyre est attaqué par le chlore avec une extrême facilité (Berthollet, 353); à 204°, la chloruration a lieu avec flamme. On comprend par là que les acides chloreux et hypochlorique, dont les éléments sont si mobiles, soient décomposés par lui à la température ordinaire (550). — Le brôme et l'iode l'attaquent

(*) MM. Pelouze et Frémy ajoutent, comme preuve de cette oxydation, que la matière noire, recueillie et chauffée dans un courant d'azote, se dédouble en mercure qui se volatilise et en oxyde rouge qu'on retrouve comme résidu (593).

aussi avec une grande énergie ; leur mélange ne se fait pas sans danger. Les produits formés correspondent aux protosels ou aux bisels de mercure, suivant qu'il y a excès de métal ou de métalloïde.

Le mercure ne paraît pas réagir sur le phosphore même à la température à laquelle celui-ci entre en ébullition (Pelletier, 218). Il se combine directement à l'arsenic. Il attaque et dissout un grand nombre de métaux (zinc, étain, plomb, bismuth, cuivre, argent, or, etc.). Il réagit même fortement sur le potassium et le sodium. Mais il ne s'amalgame pas directement à ceux dont le point de fusion est très-élevé, comme le fer, le manganèse, le chrôme, le platine, etc. (Voir *Amalgames*, 601).

L'action dissolvante du mercure vis-à-vis des substances métalliques est une preuve de plus de la relation qui semble exister entre la nature des substances chimiques et celle de leurs dissolvants.

Le mercure n'a aucune action sur l'eau, même à de hautes températures. Au contraire, il décompose facilement le gaz iodhydrique (26). Mais il ne détruit les gaz bromhydrique (94) et sulfhydrique qu'après un temps assez prolongé ; il met alors l'hydrogène en liberté. Il ne paraît pas être attaqué par l'acide chlorhydrique gazeux, au moins sans l'intervention de l'air ; mais en présence de ce fluide, il se forme du chlorure de mercure et de l'eau (593). Ces conditions restent les mêmes pour l'acide chlorhydrique dissous qui n'agit sur lui qu'avec une grande difficulté.

Il n'en est pas de même de l'acide azotique : celui-là est le véritable dissolvant du mercure ; s'il est concentré, il l'attaque avec énergie et le dissout rapidement en élevant la température. Cependant, l'acide d'une densité inférieure à 1,42 et qui est privé de vapeurs rutilantes, n'agit plus sur lui sans l'intervention de la chaleur.

Quant à l'acide sulfurique, il faut qu'il soit concentré et bouillant pour réagir sur le mercure ; il en résulte un dégagement d'acide sulfureux et il se produit un sulfate de protoxyde ou de bioxyde, suivant que le métal ou l'acide est en excès (Lavoisier, 219).

Si l'oxygène atmosphérique, d'une part, et l'eau, de l'autre, paraissent avoir quelque action sur le mercure, on ne devra pas être surpris de voir certains sels agir sur lui, au moins en présence de l'air ; c'est ainsi que se comportent les chlorures alcalins, et notamment le chlorure d'ammonium. D'après les expériences de M. Mialhe (576) les solutions aqueuses de ces sels attaquent ce métal d'une manière positive, certaine, lorsque l'air intervient librement.

Ce qui prouve bien ce genre d'action, c'est la préparation autrefois usitée sous le nom de *Teinture de mercure*, qui fut imaginée par de La Garaye (120). Elle consistait dans l'extinction de 1 partie de mercure à l'aide de 4 parties de sel ammoniac et d'un peu d'eau : ce mélange était ensuite abandonné à lui-même pendant six semaines, en l'agitant de temps en temps. On reprenait le résidu par l'alcool bouillant ; ce liquide dissolvait le sel mercuriel formé, en prenant une teinte citrine caractéristique. Une lame de cuivre plongée dans cette teinture y devenait blanche aussitôt.

L'action du sel ammoniac sur le mercure est donc incontestable et connue depuis longtemps. Dès cette époque on savait aussi que les foies de soufre (polysulfures) le transformaient en éthiops qui, plus tard, se changeait en vermillon, sous l'influence prolongée de leur action (Baumé, 118).

Ce métal décompose le chlorure de soufre en lui prenant ses deux éléments constituants (551) ; l'action est si vive qu'il y a incandescence. D'autre part, j'ai fait voir (61) qu'il réagissait sur le perchlorure de phosphore en donnant du protochlorure de ce métalloïde et un chloro-phosphate trichloro-mercurique. Le bichlorure de cuivre transforme Hg en Hg^2Cl, tandis que lui-même devient Cu^2Cl. On sait aussi que le mercure métallique réduit partiellement son bichlorure en protochlorure qui se fait des deux parts.

Il a la propriété de décomposer l'iodoforme en solution dans le sulfure de carbone (Humbert, 499). Au soleil, il attaque les iodures de méthyle, d'amyle (Frankland, 237 *bis*, 239 *bis*), d'éthyle (Strecker, 239 *ter*) et d'allyle (Zinin, 239 *quater*). Il en résulte des iodures de mercurméthyle, mercuramyle, mercuréthyle et mercurallyle, etc.

Certaines solutions salines (CaCl, salpêtre), avec lesquelles on l'agite, le maintiennent divisé en globules excessivement petits (Millon, 69). On peut aussi l'éteindre à l'aide du sucre, de la gomme, de la craie, etc.

Équivalent. Notation. Signes. L'équivalent du mercure (poids atomique alors) avait été autrefois fixé par Sefstroam et Berzélius à 1265,823 l'oxygène étant égal à 100. Calculé pour H=1, ce chiffre devient 105.24. Ce nombre avait été adopté par Thénard (661). En reprenant la détermination de cet équivalent, Svanberg obtint le nombre 1248,27 égal pour H=1, à 99,86 (478). Un peu plus tard, MM. Erdmann et Marchand en opérant à peu près dans les mêmes conditions que Svanberg, fixèrent cet équivalent à 1250,6, ou 100,04 (639). M. Millon à la suite de ses expériences sur ce sujet adopta le chiffre 1250,12 (70). En ramenant celui-ci à l'hydrogène pris pour unité, on

reconnaît que l'équivalent du mercure est égal à 100. Étant un multiple exact de l'hydrogène il cadre parfaitement avec la loi de Prout.

A ce sujet, je me fais un devoir, et c'est aussi pour moi un véritable plaisir de faire remarquer que, dès 1816, dans un travail qui est un modèle de précision et de sagacité, M. Guibourt a parfaitement établi par l'analyse, que l'oxyde rouge de mercure était formé de 100 parties de mercure et de 8 parties d'oxygène (252). Ces nombres, on le voit, sont exactement ceux adoptés aujourd'hui, relativement à ces deux substances. Cette coïncidence est des plus remarquables et témoigne de l'exactitude et de l'habileté de l'opérateur.

Le signe chimique du mercure est Hg=100 (hydrargyrum). M. Wurtz le considère comme un métal diatomique : il double son équivalent et le représente par $Hg'' = 200$ (675). C'est cet équivalent doublé qui avait été adopté, dès 1846, par M. Al. Baudrimont (106). Pour lui, le mercure est : Hg=2531,64 = 2 molécules physiques à l'état liquide et 4 molécules à l'état de vapeur. Les anciens chimistes le représentaient par ☿ (541). Dans les manuscrits grecs concernant l'art sacré, son signe était ☽ (278).

Place du mercure dans les classifications. Il existe entre le mercure et l'argent quelques analogies de propriété qu'on retrouve, à un moindre degré, entre ce premier métal et le plomb, ainsi que le bismuth. Il ne se rattache donc à ces métaux que par des liens de parenté qui laissent à désirer. Cependant, par sa faible affinité pour l'oxygène, par la facile décomposition par la chaleur de la plupart de ses produits, par ses combinaisons chloroïdiques, il peut, sans difficulté, prendre rang auprès de l'argent. C'est effectivement près de celui-ci qu'on le rencontre dans presque toutes les classifications : placé par Thénard dans la cinquième section des métaux, entre le cuivre et l'argent (657 *bis*), on le retrouve entre ce dernier métal et le palladium dans la classification électro-chimique de Berzélius (160). Ampère (32, 33, 34, 35), M. Guibourt (267), M. F. Hœfer (289), le classent comme l'avait fait Thénard, mais d'après des considérations différentes. Enfin, M. A. Baudrimont (103, 106), le range dans la tribu des argyroïdes, sous-tribu des chrysides, entre l'or et l'argent.

État naturel. — Le mercure existe dans la nature à l'état de liberté. Il se rencontre à la surface et dans la masse de certaines mines de cinabre, en globules sphériques et brillants, mais il n'y est pas très-abondant. Cependant ces globules, en se détachant de leur gangue, coulent à travers les fissures

des rochers et se réunissent dans des cavités où l'on peut quelquefois recueillir le métal condensé (244).

Quant aux autres états naturels du mercure, ils sont peu nombreux. On compte cependant :

1° Le *mercure argental* ou amalgame d'argent. Il y en a trois espèces : l'une qui est cristallisée en dodécaèdres rhomboïdaux : elle se trouve à Allemont (France). Formule = $AgHg^2$ (244) ; l'autre a pour formule $AgHg^3$. La troisième, nommée *arquerite*, du nom de sa localité (*Arqueros* au *Chili*), a pour formule Ag^6Hg (244). Quelques autres amalgames ont encore été indiqués par M. Domeyko (196).

2° Un *amalgame* d'or natif, analysé par M. Schneider. Il a pour formule Hg^{12} (Au, Ag) (587).

3° Le *cinabre* ou sulfure de mercure, HgS, qui sera décrit plus loin. C'est, de tous les minerais de ce métal, le plus abondant.

4° Le *mercure sulfosélénié*, minerai du Mexique analysé par H. Rose (132). Formule = 4 (HgS), HgSe.

5° Un *cuivre gris mercurifère* trouvé par M. Scheidthauer (144).

6° Un *fahlerz mercurifère* examiné par M. Weidenbusch (592).

7° Le *mercure chloruré*, Hg^2 Cl. Il se rencontre en petites quantités dans le cinabre de Mosche-Langsberg (Deux-Ponts) (244).

8° Un *mercure iodure* trouvé par M. Del Rio dans un minerai du Mexique (210).

9° Un *antimonite de mercure* signalé par M. Domeyko dans un minerai du Chili (150).

Gisement. — « Les différentes combinaisons du mercure se trouvent réunies ensemble. Elles affectent deux genres de gisements, qui ont probablement une origine commune. Le premier est en filons, en veines, dans les terrains du schiste micacé ou dans les terrains de transition (Almaden); dans le second, le mercure est disséminé dans des couches de grès ou dans des calcaires compactes noirs de l'époque jurassique. » (Idria en Carniole) (Dufrénoy, 210).

Le *cinabre* est le seul minerai dont on extrait le mercure. Les autres combinaisons naturelles de ce métal sont trop rares pour être exploitées. — On en trouve dans des micaschistes, à Szlana en Hongrie; en Saxe, en Bohême, en Silésie. La plus grande partie de ce minéral existe dans les grès rouges, et dans le schiste bitumineux superposé à la houille (Almaden près Cordoue, en Espagne; Idria en Carniole; San-Juan de la Chica, au Mexique; Huanca-

Vélica, au Pérou) (244). On le rencontre en Chine dans la province de Hou-Kouang; dans le Kouang-si, le Sse-Tchouan, le Kivang-Tang, etc. (208). On en a découvert en France, près de Ménildot (Manche) (208) et à Réalmont (Tarn) (209). On l'a rencontré également à Carmaux, près d'Albi (334); à Lanzac (Aveyron) (184); à Montpellier (508, 197, 199); en Corse (481); en Toscane (318, 145 *bis*); aux monts Ourals (298); au Pérou (186 *bis*) et en Californie (504).

Statistique. — Les mines d'Almaden, qui étaient déjà exploitées 700 ans avant notre ère, et dont les Romains, au dire de Pline, retiraient 100,000 livres de cinabre par an (Girardin, 240), fournissent toujours à l'industrie d'énormes quantités de mercure. Viennent ensuite, pour l'Europe, les mines d'Idria (*), celles du duché des Deux-Ponts, puis celles de Toscane. Le Pérou a les mines de Huanca-Vélica. Celles de la Californie, dont la découverte est plus récente, sont d'une richesse considérable, entre autres celles du comté de Santa-Clara, dites du Nouvel-Almaden, qui paraissent inépuisables.

Voici le tableau de la production de ces différents pays pour l'année 1855 (500) :

Espagne	1,964,470 kilog.
Autriche	245,500 —
Bavière rhénane	4,910 —
Pérou	294,600 —
Californie	980,000 —
Total	3,489,480 kilog.

En 1858, la France a importé 125,740 kilogr. de mercure; sur cette quantité, elle en a exporté 4,803 kilogr. (209).

Extraction. — Le traitement métallurgique du cinabre est des plus simples : on profite de la propriété que possède ce sulfure de se transformer par la chaleur et le contact de l'air en acide sulfureux et en mercure libre, pour exploiter, d'après cette réaction, les mines d'Almaden et d'Idria.

A Almaden, on place le minerai au-dessus d'un foyer ardent; il brûle, et ses vapeurs sont dirigées, comme dans un appareil distillatoire, dans une longue série d'allonges nommées *aludels*, emboîtées les unes dans les autres, et

(*) On peut lire dans les *Annales de Chimie*, pour l'année 1814, un mémoire très-complet et très-intéressant de Payssé concernant l'exploitation du mercure dans l'établissement d'Idria (27, 28).

communiquant sur leur trajet avec des chambres de condensation. Elles se prolongent au delà de ce point jusqu'à une dernière cavité formant récipient, où la condensation des vapeurs mercurielles s'achève tandis que l'acide sulfureux s'échappe seul.

A Idria, on met en pratique le même système de grillage; seulement au lieu de condenser les vapeurs de mercure au moyen d'aludels, on les fait passer dans une suite de chambres séparées par des compartiments dont les ouvertures sont alternativement placées en haut et en bas. De cette façon, la vapeur métallique est obligée de faire un très-grand trajet dans un espace relativement petit, ce qui lui donne le temps de se condenser.

On aide encore à cela en plaçant un peu d'eau à la base des compartiments. — Le mercure obtenu, on doit le filtrer à travers des toiles fortes pour le débarrasser de la suie qui le salit.

Quant au minerai du duché des Deux Ponts, on le traite par de la chaux ou du fer, à une haute température, pour fixer le soufre et mettre le mercure en liberté. Cette opération se fait simultanément dans trente ou cinquante cornues en fonte qu'on chauffe fortement : le mercure en sort très-pur.

On transporte ce métal dans des bouteilles en fer fermées avec un bouchon à vis (Espagne). A Idria, on le met dans des poches doubles de peau de mouton. Ces poches sont ensuite placées dans des barils dont les interstices sont remplis de sciure de bois (209).

A Tchang-tchou (Chine), le mercure est renfermé dans des tronçons de bambous, dont les extrémités sont obturées par les cloisons nodales de la tige. L'une de ces cloisons restant intacte, l'autre est percée de petits trous par lesquels on introduit le mercure ; on les bouche ensuite à l'aide de chevilles qu'on lute avec un mastic résineux (147).

Altérations. — Falsifications. — Le mercure est généralement exempt de substances étrangères lorsqu'il sort des fabriques. Celui du duché des Deux-Ponts et celui qu'on vend à Canton sont même d'une pureté remarquable. Mais la facilité avec laquelle ce corps peut s'allier à certains métaux de moindre valeur en permet facilement la falsification; c'est dans ce but qu'on lui ajoute du plomb, du zinc, de l'étain et du bismuth, lorsque le prix de ce dernier est inférieur à celui du mercure (166).

Je dois dire cependant que ce genre de fraude n'est praticable que dans des limites très-restreintes. En effet, j'ai pu m'assurer par expérience que l'addition de ces métaux au mercure en changeait tellement les apparences, surtout

la fluidité, qu'un œil, fût-il peu exercé, ne saurait s'y tromper : le métal n'est plus aussi coulant ; il adhère aux parois des vases en y laissant une traînée métallique caractéristique ; en terme commercial, il fait alors la queue. De plus, il se recouvre promptement d'un enduit noirâtre qui est probablement un produit d'oxydation. — On doit se rappeler que le mercure gras possède, jusqu'à un certain point, les mêmes caractères.

On peut rendre sensibles les falsifications du mercure en le soumettant à la distillation dans une petite cornue en verre ; il se volatilise et laisse, s'il est impur, un résidu. Mais ce moyen ne saurait être considéré comme certain. En effet, on sait déjà depuis longtemps (215, 362 *bis*) que ce métal entraîne avec lui, dans ces circonstances, une partie de l'étain et du bismuth qu'il peut contenir, ce dont je me suis assuré par expérience. Cela dit, voici un procédé que je propose pour l'examen du mercure, quant à sa pureté. On dissoudra de 5 à 10 grammes de ce métal dans de l'acide azotique pur en opérant dans un matras à fond plat. On évaporera ensuite cette dissolution à siccité au bain de sable, et l'on en continuera la calcination. Si le mercure est pur, il ne devra laisser aucun résidu ; s'il contient des métaux étrangers, ceux-ci ne pouvant donner que des oxydes fixes par la décomposition de leurs azotates, ces oxydes resteront au fond du matras (526).

Purification du mercure. — Celui qu'on prépare par la réduction du cinabre à l'aide de la chaux vive est d'une grande pureté ; il est brillant, d'un blanc éblouissant et parfaitement coulant. — Lorsqu'il est obtenu par la réduction de l'azotate de mercure à une haute température, j'ai observé qu'alors, ainsi que l'avait déjà vu M. Millon, il présentait une certaine viscosité ; il adhère aux vases ; il se recouvre assez rapidement d'une poussière noire, produit de son oxydation ; enfin, agité dans l'air ou dans l'eau, il forme des bulles, quelquefois énormes, qui ne disparaissent qu'après quelque temps. Déjà M. Melsens avait reconnu au mercure cette propriété de développer des bulles persistantes (186). J'attribue ce singulier état à une quantité notable d'oxyde de mercure qui reste dissous dans le métal lui-même, et dont on le débarrasse facilement en l'agitant avec de l'acide azotique étendu d'eau.

Lorsqu'il est allié à d'autres métaux, on ne saurait le distiller pour obtenir sa purification, puisqu'il peut entraîner avec ses vapeurs une partie de matières étrangères qui le salissent. D'ailleurs, cette distillation est assez difficile, car, pendant son ébullition, le mercure lance avec force des bulles qui passent dans le récipient et qui y apportent leurs impuretés.

Pour prévenir cet inconvénient, on a proposé l'emploi d'une couche de sable, ou d'une couche de limaille de fer mise dans la cornue (*), à la surface du mercure, pour en régulariser l'ébullition.

J'ai prouvé par expérience que le sable n'était nullement favorable à cette opération, tandis que le fer en limaille la régularisait bien (527). Autrefois, M. Violette avait eu l'idée de distiller le mercure à l'aide de la vapeur d'eau surchauffée (188, 189). L'opération se fait avec une grande facilité; mais elle n'offre de profit qu'autant qu'on l'exécute en grand. Dans les conditions ordinaires, la distillation du mercure ne peut se pratiquer convenablement qu'à l'aide d'un appareil spécial. On fait usage d'une bouteille en fonte, au col de laquelle on visse un tube de même métal recourbé à angle droit et qu'on a le soin d'entourer de chiffons mouillés. — L'extrémité de ce tube devra effleurer l'eau du vase qui servira de récipient. Lorsque la cornue est à moitié remplie de mercure, on la chauffe assez fortement pour réduire celui-ci en vapeur, afin qu'il vienne se condenser dans le vase plein d'eau. (241). A l'aide de ce même appareil, on peut préparer du mercure (**) très-pur en réduisant, à l'aide d'une chaleur suffisante, deux parties de cinabre par une partie de limaille de fer (166 *bis*).

A cette opération, on préfère presque toujours la méthode qui consiste à purifier le mercure ordinaire à l'aide des réactifs capables de lui enlever les

---

(*) Le col de cette cornue doit être muni d'un nouet de toile faisant tuyau. Il doit tremper dans l'eau sans que celle-ci baigne l'extrémité ouverte de la cornue. Cette disposition a l'avantage de prévenir l'absorption de l'eau dans le vase distillatoire, tout en permettant la condensation totale des vapeurs mercurielles à l'aide du linge mouillé par l'effet de la capillarité.

(**) M. Millon a fait de curieuses observations sur la distillation du mercure; elles mériteraient d'être confirmées. D'après cet habile chimiste (67), si l'on recueille séparément le mercure qui a distillé au début d'une opération et celui qui passe à la fin, on constate sans peine, dans ces deux portions, une inégale volatilité : le dernier est moins volatil que le premier, quoique purs tous les deux.

Ce résultat singulier a conduit M. Millon à examiner quelle pourrait être l'action d'un métal étranger sur le résultat de la distillation. Or, l'expérience lui a prouvé que 1/10000 de plomb ajouté au mercure suffisait pour arrêter presque entièrement la distillation. Le zinc se comporte de la même façon. Plusieurs métaux paraissent être sans influence : de ce nombre sont l'or, l'argent, l'étain, le cadmium, etc. Le platine a exercé une action inverse de celle du plomb et du zinc; il a accéléré un peu la distillation.

On a cherché à expliquer ces anomalies en disant que le plomb et tous les métaux oxydables formaient à la surface du mercure une crasse d'oxyde qui arrêtait la distillation, comme un corps gras le fait vis-à-vis de l'eau (Barreswil, 466).

métaux étrangers qu'il contient souvent. Voici les divers moyens qui ont été proposés :

1° On porte le mercure à 40°, et on l'agite à plusieurs reprises avec du nitrate acide de mercure assez concentré. Après quelques jours de contact, les métaux étrangers ont déplacé le mercure du nitrate, et sont entrés en dissolution. On décante alors celle-ci ; on lave le métal à grande eau ; on le fait sécher et on le passe dans un entonnoir à douille effilée (Berzélius, 166). En remplaçant le nitrate de mercure par de l'acide azotique étendu, on arrive aux mêmes résultats (593).

2° On traite 100 parties de mercure par 5 parties d'acide azotique étendu de deux fois son volume d'eau. Après un contact suffisant, on décante, on lave le métal, puis on en dissout les 9/10 seulement dans de l'acide azotique pur. Alors on évapore l'azotate obtenu et on le calcine fortement pour en retirer le mercure par distillation. On agite celui-ci avec de l'acide sulfurique étendu pour dissoudre l'oxyde qu'il a entraîné ; on le lave et on le sèche de nouveau (Millon, 68). On a ainsi du mercure d'une grande pureté.

3° Par un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide sulfureux, M. Wackenroder débarrasse le mercure de l'étain qu'il contient. On agite tant qu'il se dégage de l'acide sulfhydrique, puis on chauffe le tout à 80° pendant deux heures ; ensuite on lave le mercure et on le passe (585).

4° M. Ulex a donné un procédé assez facile à manier : on agite fortement 25 à 30 parties de mercure avec 1 partie de perchlorure de fer dissous. Celui-ci est ramené à l'état de protochlorure de fer, mais en chlorurant les métaux étrangers qu'il rend solubles. La réaction est complète après quelques jours. On lave enfin le métal et on le sèche (325).

On fait usage aujourd'hui dans les laboratoires d'un petit appareil destiné à maintenir le mercure dans un état de pureté convenable. Le métal est placé dans un flacon avec de l'acide sulfurique ; il n'en peut sortir que par un robinet latéral en passant d'abord dans un tube contenant des fragments de potasse caustique. Nous n'avons pas trouvé de grands avantages à cette disposition.

Usages. — Le mercure est employé en énormes quantités à l'extraction de l'argent et de l'or par le procédé d'amalgamation. Il sert à l'étamage des glaces, à la dorure au mercure, déjà connue du temps de Pline. On l'applique à la construction de divers instruments de physique, baromètres, thermomètres, manomètres, etc. On en garnit les cuves dites hydrargyro-pneuma-

tiques. On l'a utilisé pour faire ressortir les images fixées sur les planches daguerriennes. — On met à profit la constance de son point d'ébullition pour prendre des densités de vapeur (Sainte-Claire Deville). — Il est employé à la fabrication de tous les sels de mercure, et notamment du cinabre et du fulminate de mercure. On l'utilise pour la fabrication d'alliages très-fusibles et de quelques alliages dentaires. Il fait la base des amalgames ; aussi a-t-il servi autrefois à Davy pour l'extraction des métaux alcalins. On en amalgame le zinc des piles voltaïques. Il a été pour Lavoisier la magnifique occasion de faire l'analyse de l'air. — On en a fait quelquefois usage dans l'iléum (666) ; il a même heureusement servi pour atteindre et dissoudre une balle de plomb logée dans la profondeur des tissus (320). On l'a appliqué aux injections anatomiques d'une grande finesse. Comme médicament, on l'administre sous forme de : eau mercurielle simple, mercure saccharin, tablettes mercurielles, mercure gommeux de Plenck, pilules mercurielles simples ou bleues, pilules de Belloste (*), dragées du docteur Vaume, pilules du docteur Lagneau, pilules de Sédillot, pommade mercurielle, emplâtre mercuriel, etc. — En dehors de ces deux dernières préparations que nous allons étudier spécialement, toutes les autres ont pour but d'offrir le mercure dans un très-grand état de division, et sans qu'il lui soit possible de se réunir ensuite en globules apparents au sein de la masse qui les contient. On y arrive facilement par la trituration prolongée du métal avec l'excipient (sucre, mucilage, miel, conserve, etc.). Cette division, toute mécanique, ne saurait attirer plus longtemps notre attention.

En pharmacie, on l'a encore utilisé pour la conservation des cantharides, ainsi que pour en enduire les plaques sur lesquelles on coule les pâtes de jujubes et autres, etc., etc.

Action sur l'économie. — Le mercure pur est presque sans action sur l'organisme, lorsqu'il peut traverser librement et rapidement le tube intestinal; mais quand il séjourne dans l'économie, « il agit comme poison en donnant naissance à du sublimé. En vapeur, il est plus dangereux, car son extrême division favorise sa conversion en bichlorure » (Mialhe, 576).

POMMADE MERCURIELLE.

Onguent mercuriel double; onguent napolitain. — L'idée de diviser le mercure à l'aide d'une matière visqueuse, pour l'employer en frictions à la surface

(*) Voir le travail de MM. Henry et Guibourt sur ce sujet (394).

du corps, paraît remonter à une époque assez reculée. On l'attribue généralement aux anciens médecins arabes Rhazès, Avicenne, Sérapion, etc. (Astruc, 101), (Trousseau et Pidoux, 665).— D'autres rapportent cet usage à Jacques Carpi, de Bologne (James, 290). M. Guibourt paraît croire que c'est Jean de Vigo, de Gênes, qui a employé le premier l'onguent mercuriel en frictions (262).

Quoi qu'il en soit du point de départ de cette préparation, il faut lui reconnaître le don d'avoir su attirer l'attention des praticiens d'une manière exceptionnelle, car il n'est pas de sujet, même parmi les plus importants, qui puisse lui être comparé sous le rapport des publications sans nombre auxquelles elle a donné lieu. C'est à un tel point que, pour n'en citer qu'un exemple, M. Bouchardat a été obligé de lui fermer la porte de son Répertoire de pharmacie, en faisant la déclaration suivante :

« Journellement nous recevons de nos abonnés des procédés pour la préparation de l'onguent mercuriel; et comme dans les 12 volumes de notre Répertoire de pharmacie, nous avons publié un très-grand nombre de ces procédés, désormais nous ne publierons que ceux qui nous présenteront une modification importante » (630).

Puissent les autres recueils pratiquer bientôt le même genre d'hospitalité envers cette trop fameuse préparation !

La Société de pharmacie de Paris, dans ses travaux en vue de la révision du Codex (1862), a proposé le procédé suivant pour la préparatiou de la pommade mercurielle (528) :

Pr.	Mercure métallique.............	500 grammes.
	Axonge balsamique..............	460 —
	Cire blanche....................	40 —

« Faites fondre à une douce chaleur l'axonge et la cire ; d'autre part, mettez le mercure avec le quart du corps gras fondu dans une bassine de fonte légèrement chauffée, puis triturez vivement pendant une demi-heure sans interruption ; ajoutez le deuxième quart et triturez de même. La seconde moitié du corps gras sera réunie par trituration à la masse en deux fois et à une demi-heure de distance. Pendant toute la durée de l'opération, la pommade devra être maintenue dans un état demi-liquide, à l'aide de charbons allumés, ou de papiers enflammés que l'on promènera sous la bassine. »

« On ne doit pas terminer ainsi cette préparation. La pommade doit être abandonnée à elle-même pendant vingt-quatre heures. Après ce temps, on la chauffera légèrement pour obtenir un mélange d'une consistance molle,

et l'on triturera pendant deux heures. Rarement une troisième opération est nécessaire » (528).

Je ne pense pas que ce procédé soit aussi avantageux que le suivant, préféré par M. Guibourt (263) et par Soubeiran (645) :

Prenez : Mercure pur, 8 parties ; axonge récente, 8 part. ; pommade mercurielle ancienne, 1 part. Éteignez peu à peu le mercure métallique en le triturant avec la pommade mercurielle ancienne dans un mortier de marbre. Lorsque l'extinction sera complète et qu'un peu du corps gras écrasé entre deux lames de verre ne laissera plus apercevoir aucun globule métallique dans sa masse, ajoutez-y alors 1/8 de l'axonge ; incorporez-la au mélange, et pratiquez peu à peu la même opération pour le reste de la graisse. En agissant sur un kilogramme de matière, « jamais cette opération, continuée sans interruption, ne dure plus d'une heure. » (Guibourt, 264.)

Le seul reproche qu'on ait adressé à ce procédé, c'est de faire recourir à de l'onguent mercuriel ancien. Mais cela ne veut pas dire que cet onguent doive être rance ; et d'ailleurs que pourra faire 1/16 de celui-ci au milieu de la masse dans laquelle on l'aura fait intervenir ?

Je conçois qu'on ait cherché à abréger une opération à laquelle l'emploi de l'axonge récente, sans aucun intermédiaire, donnait une trop longue durée ; mais vouloir obtenir cette pommade presque instantanément n'est pas d'une nécessité tellement absolue que cela puisse nous mériter cette avalanche de procédés qui s'épanouissent dans tous nos recueils pharmaceutiques ; d'autant plus qu'ils reposent presque toujours sur l'introduction d'un corps étranger à la formule, ce qu'on ne saurait admettre.

Il y a déjà dix ans, j'avais rassemblé les matériaux d'une histoire critique de l'*Onguent napolitain*, espérant par là tarir le sujet. Aujourd'hui, je ne me sens plus le courage d'en étaler toutes les richesses bibliographiques. Il y a cependant, parmi les anciens auteurs, des indications curieuses et d'une naïveté de style capable de distraire un peu de l'ennui d'une pareille besogne. A ce sujet, je recommanderai surtout le commentaire qui accompagne la préparation de cet onguent dans les *Œuvres pharmaceutiques du sieur Jean de Renou* (1626, page 727).

Je ne rapporterai pas ici les divers procédés indiqués dans les œuvres de Mesué, de Renou, de la Framboisière, de Lemery, de Bauderon, de James, de M. Charras, de Baumé, dans les Codex divers, etc ; je dirai seulement que la préparation par trituration directe de l'axonge et du mercure a été admise avec variations dans le *modus faciendi*, par : Dupont (344), Al. Baudrimont (418),

Codex de 1837 (180), Sorel (623), Séput (494). On a conseillé aussi : la fusion des substances avec agitation, Chevalier (388), Hernandez (386), Vivie (404), Société de pharmacie de Paris (528); l'emploi du mercure divisé en pluie fine, (Paton (308) ; divisé par l'eau, Dufilho (359) ; divisé par précipitation chimique, Orosi (618); refroidi par l'éther Renault (341) ; amalgamé à de l'étain, Chaudron (624), Noel de Thiaville (604). On a indiqué : l'usage de la graisse benzinée, Deschamps (d'Avallon) (452); de l'onguent mercuriel ancien, Balagué (622), Carrié (629); de la graisse oxygénée, Bertrand (352), Deyeux (347), Simonin (402), Desmarets (403, 406, 410), Coldefy-Dorly (423), Fossembas (455); de l'axonge brûlée, Bernier (627); du suif, Couret (346), Bèche (619), Calloud (420), Heuster (620) ; de la cire blanche, Mouchon (303), Fournier (332), Vial (621); du blanc de baleine, Lalande (311). On a employé : la stéarine, Mouchon (338); l'huile d'olive rance, Veau-Delaunay, (345); l'huile de ricin, Violand (333), Duvillé (619 *bis*); l'huile d'amandes douces, Destouches (359), Migest (626); l'onguent citrin, Wahren (350), Bellantani (625); la pommade oxygénée, Penissat (351) ; le beurre de cacao et l'huile d'œuf, Planche (370); le cérat, Van Crombrugghe (330); le baume de soufre anisé, Van Mons (309); l'essence de térébenthine, Boutigny (310). On a recommandé : le styrax, Bouillier (316), la térébenthine, Leraitre (335); la térébenthine et le miel, Mathey (336); la conserve de roses, Clauzel (628). On a vanté l'intervention : de l'iodure de potassium, Kupfferschlaëger (469), Deschamps (d'Avallon) (471) ; de l'azotate de potasse, Pomonti (492) ; du sulfate de potasse, Heanlay (493). Enfin on a éteint le mercure dans le glycérolé d'amidon, Verrier (342). Ouf ! est-ce assez? Et dire que j'en laisse de côté!.....

Si j'ai eu le courage de faire une pareille énumération, c'est afin que les praticiens arrivent à comprendre qu'il serait bon de leur part de s'en tenir là ! Cependant, soyons juste et disons que parmi toutes ces publications, les plus anciennes sont les meilleures. Parmi elles, il en est deux qui sont remplies d'observations judicieuses et de bonnes expériences comparatives. C'est d'abord celle de M. Guibourt (295, 296), quoique nous ne partagions pas son opinion relativement à l'influence de l'état électrique des corps sur l'extinction du mercure ; vient ensuite celle de M. Desmarets (403, 406), qui voit avec raison, dans la *viscosité* des excipients, et non dans leur cohésion, la principale cause de la division du métal. En effet, l'axonge seule n'a pas assez de viscosité pour éteindre rapidement ce dernier ; ce n'est qu'après un certain temps d'exposition à l'air qu'elle prend le degré de consistance propre à cette opération.

État du mercure dans la pommade mercurielle. — Cette question a été résolue à plusieurs reprises par des conclusions tout à fait opposées. D'après les expériences de Wahren (354), Donavan et Berensprung (482), une partie du mercure serait en dissolution dans la graisse à l'état d'oxyde mercureux, ce qui expliquerait, d'après eux. l'activité de cette pommade. Mais les recherches de MM. Vogel (357, 359), Boullay (356) et Guibourt (265) démontrent d'une manière évidente qu'il n'y a dans l'onguent mercuriel rien autre chose que du mercure : qu'on traite cet onguent par de l'éther pour dissoudre le corps gras, le résidu insoluble que laissera ce liquide ne cédera rien aux acides acétique ou chlorhydrique. Il n'en reste pas moins constant que les frictions mercurielles faites avec ce médicament produisent des effets énergiques incontestables.

Falsifications. — On introduit quelquefois des corps étrangers dans la pommade mercurielle : la plombagine, l'ardoise pilée, le bioxyde de manganèse, le charbon, ont fait tour à tour les frais de ces falsifications. L'éther, qui dissout le corps gras et laisse le mercure intact, met en même temps à nu toutes les matières étrangères (Chevallier, 168).

Il peut arriver que l'onguent mercuriel ne contienne pas la proportion voulue de mercure : dans ce cas, sa densité est plus ou moins affaiblie ; il devient alors incapable de plonger dans un mélange de 4 parties d'acide sulfurique à 66° et de 1 partie d'eau, ramenés à la température ordinaire. Bien préparé, il est assez dense pour aller au fond de ce mélange (Soubeiran, 646). On a proposé de doser le mercure associé aux corps gras en enlevant ceux-ci par le sulfure de carbone et en s'emparant du métal à l'aide d'un peu d'alliage fusible fondu sous l'eau (Ern. Nicklès, 509).

Usages. — Il est employé comme fondant et résolutif. On l'associe quelquefois à l'amidon, au cérat, au digestif simple, au liniment ammoniacal, à l'extrait de belladone, etc.

ONGUENT GRIS. — *Pommade mercurielle simple.* — Il est le résultat d'un mélange de 1 partie d'onguent napolitain avec 3 parties d'axonge. Il contient donc 1/8 de son poids de mercure. Bien préparé, il ne peut surnager l'eau à moins qu'il ne soit incorporé à une certaine quantité d'air (Chevallier, *Leçons orales*).

On prépare quelquefois une pommade mercurielle au beurre de cacao (Planche, 370).

EMPLATRE MERCURIEL DE VIGO.

Si l'emplâtre de Vigo, *cum mercurio*, n'a pas éprouvé les mêmes vicissi-

tudes que l'onguent napolitain, il faut observer cependant que la formule de l'inventeur a été considérablement modifiée avant d'être ce qu'elle est aujourd'hui. L'*emplâtre de grenouilles* dont Jean de Vigo nous a laissé la composition est certainement un des beaux exemples de cette pharmaceutique étrange dont nous ne sommes pas encore totalement délivrés. Remèdes répugnants, indigestes, inefficaces, absurdes, ayant toutes les qualités négatives possibles : tel était l'arsenal thérapeutique à l'usage de nos aïeux et dont quelques lambeaux ont échappé au fouet satirique de Molière pour arriver jusqu'à nous.

Voici la formule originale, telle qu'elle est extraite du 5[e] livre de chirurgie, chap. II, de Jean de Vigo (207) :

℞ Vini odoriferi	℔ ij	Oleorum chamœmelini... — anethini — liliacei — de spica } ana..	℥ ij
Lithargyri auri... Adipis suilli...... — vitulini... } ana......	℔ j		
Hydrargyri	℥ iiij	Oleorum laurini...... Styracis calamitæ.... } ana.....	℥ i ß
Ranas viventes	n° vj	Thuris	ʒ x
Lumbricorum vino lotorum	℥ iij ß	Euphorbii	ʒ v
Adipis viperæ	℥ ij ß	Schœnanthi Matricariæ Stæchados arabicæ } ana....	Mj
Terebenthinæ claræ.. Succorum Rad. Ebuli et enulæ campanæ. } ana..	℥ ij	Ceræ citrinæ potius quam albæ....	Q. S.

Ad formandum emplastrum.

Cette formule se retrouve intacte dans la plupart des publications qui suivirent celle-ci. Il faut arriver jusqu'à Lemery pour constater l'addition du safran à toutes les matières précédentes (547).

J'aurais été curieux de poursuivre les transformations que ce médicament subit plus tard dans sa composition et de voir comment on parvint à en éliminer *grenouilles*, *lombrics*, *graisse de vipère*, etc., pour arriver enfin à l'emplâtre de Vigo tel qu'il est aujourd'hui. N'en ayant pas le temps, voici la formule du Codex de 1837 :

Emplâtre simple	1250	Myrrhe	20
Cire jaune	64	Poudre de safran	12
Poix-résine purifiée	64	Mercure	375
Gomme-résine ammoniaque	20	Térébenthine	64
Bdellium	20	Styrax liquide purifié	192
Oliban	20	Huile volatile de lavande	8

« Réduisez en poudre les gommes-résines et le safran ; d'autre part, triturez le mercure avec le styrax et la térébenthine, dans un mortier de fer jusqu'à ce qu'il soit complétement éteint. Faites liquéfier l'emplâtre simple avec la cire et la résine de pin ; ajoutez-y les poudres et l'huile volatile, et quand l'emplâtre sera déjà refroidi, mais cependant encore liquide, ajoutez-y le mélange mercuriel que vous incorporerez par l'agitation » (182).

Dans le but de faciliter l'introduction du mercure dans la masse emplastique, Soubeiran recommande d'éteindre ce métal dans de l'axonge exposée à l'air pendant quelque temps (647). C'est la même pensée qui a dirigé M. E. Mouchon lorsqu'il a conseillé l'addition de l'onguent mercuriel à la place du mercure dans l'emplâtre de Vigo (518). Déjà, en 1809, Wahren avait proposé de substituer au métal l'oxyde noir de mercure (349).

L'emplâtre de Vigo se conserve en magdaléons. Il est employé comme résolutif en écussons et sous forme de sparadrap. Lorsqu'il contient la quantité voulue de mercure, il s'enfonce dans un acide sulfurique marquant 43° (Guibourt) (169).

DES COMBINAISONS FORMÉES PAR LE MERCURE.

ALLIAGES DE MERCURE. AMALGAMES MÉTALLIQUES.

On sait qu'on nomme spécialement *amalgames* les alliages métalliques dans lesquels entre le mercure. Quoique ces substances aient donné lieu à un assez grand nombre de publications, nous nous bornerons à les mentionner ici, puisqu'elles ne fournissent rien de bien direct à la pharmacie.

Le mercure ne s'allie facilement qu'aux métaux dont le point de fusion est peu élevé ; au contraire il n'attaque guère ou pas du tout ceux qui sont difficilement fusibles (601). Ce n'est donc que par des moyens indirects qu'on a pu unir le mercure au fer (Vogel, 2-5), (Bœttger, 583), (Mannich, 157), au cobalt et au nickel (Damour, 126), ainsi qu'au platine (Richter, 8). Cependant il s'amalgame directement à ce dernier métal, lorsqu'il est pulvérulent.

Le mercure dissout au contraire avec facilité le plomb, l'étain, le bismuth, le zinc, le cuivre, l'argent, l'or, etc. En y associant le potassium ou le sodium, il y a même union violente avec incandescence (658).

Les *amalgames* sont tantôt liquides, tantôt solides. Il suffit de 1/80 de sodium pour solidifier le mercure. Chose curieuse, ce métal a pu s'unir avec un composé dont on regarde l'existence comme hypothétique, et qui est le fruit

d'une conception des plus hardies : je veux parler de l'*ammonium*, découvert il est vrai par Davy (21, 22), mais dont l'interprétation, quant au rôle chimique, appartient tout entière au génie d'Ampère.

Les amalgames sont de véritables combinaisons à forme cristalline et à composition définie. Les combinaisons naturelles du mercure et de l'argent, ont été indiquées précédemment.

Beaucoup d'autres mériteraient d'être étudiées, mais nous devons nous résoudre à ne nommer que les plus importantes. Ce sont : l'*amalgame de sodium* (659, 121), si utile aujourd'hui pour les recherches de chimie organique ; les *amalgames d'étain*, pour la préparation de l'or mussif et pour le tain des glaces (601) ; l'*amalgame de bismuth*, servant à étamer les ballons à l'intérieur (601) ; l'*alliage de Brâme*, pour les machines électriques (558) ; l'*alliage des dentistes* (559) ; un *alliage fusible* à 53° (559) ; l'*amalgame* pour injection de pièces anatomiques (602), etc. — Nous citons, pour mémoire, l'amalgamation du zinc pour les piles voltaïques (Nicklès, 484, 486), et l'usage qu'on fait du mercure pour le traitement des minerais d'or et d'argent.

Il nous est impossible de terminer cette trop brève étude sans présenter ici le résumé des nouvelles recherches sur les amalgames métalliques et sur leurs propriétés chimiques, faites par M. Regnault (524). Voici les conclusions de son travail :

« Toutes les fois qu'un métal est amalgamé, sa position dans l'échelle des affinités subit une modification. La résultante peut être de sens contraire, même pour des métaux voisins, car elle dépend à la fois de la fonction chimique du métal et de la chaleur latente de fusion.

« S'il y a abaissement de température pendant la combinaison du métal avec le mercure, si partant, la chaleur de constitution de l'amalgame est plus grande que celle du métal, ce dernier s'élève dans l'ordre des affinités positives.

« Lorsque l'ensemble des phénomènes thermiques est inverse, lorsque l'alliage se forme avec dégagement de chaleur, le métal amalgamé est négatif par rapport au métal libre. »

Ces recherches, dont l'importance n'échappera à personne, prouvent une fois de plus que les sujets scientifiques en apparence épuisés, laissent souvent encore une découverte importante à faire à ceux qui apportent à leur étude la sagacité et la pénétration nécessaires. Le travail de MM. Bussy et Buignet, sur la préparation de l'acide cyanhydrique, nous en donnera bientôt une nouvelle preuve.

COMPOSÉS OXYGÉNÉS.

Le mercure forme avec l'oxygène deux combinaisons bien définies : la moins oxygénée est nommée *protoxyde* ou *oxyde mercureux* $= Hg^2O$, la plus oxygénée étant le *bioxyde* ou *oxyde mercurique* HgO. — On voit que la nomenclature est ici en défaut, car elle applique le nom de bioxyde à un véritable monoxyde, le protoxyde n'étant là qu'un sous-oxyde ou oxydule de mercure ; mais l'usage fait tellement loi à cet égard qu'il n'est guère permis de modifier ces dénominations.

PROTOXYDE DE MERCURE Hg^2O.

Oxyde mercureux. — *Oxyde noir de mercure.* — *Ethiops per se.* — Ce composé, fort mal défini anciennement, a été étudié par M. Guibourt qui en a déterminé la composition (249).

Propriétés. — C'est un corps pulvérulent, d'un beau noir velouté quand il vient d'être préparé. Il est tellement altérable que M. Guibourt a prétendu qu'il ne pouvait exister qu'à l'état de combinaison et non isolé. D'après lui, une simple pression exercée sur cet oxyde le décompose en en détachant des petites gouttelettes de mercure. — Sans partager cette opinion un peu trop absolue, nous dirons qu'il est très-altérable à la lumière et par l'influence de la chaleur. Une température de 100° en chasse la moitié du mercure en ne laissant que du bioxyde ; c'est ce que fait la vapeur d'eau bouillante.

A l'état de pureté, il ne donne pas de sublimé corrosif avec l'acide chlorhydrique et ne s'amalgame ni à l'or ni à l'argent. Il s'unit aux acides en formant des sels mercureux.

Composition. — Sa grande altérabilité rend son analyse difficile. Cependant on a obtenu :

	En centièmes.	En équivalents.		
Mercure.......	96,15	200	=	Hg^2
Oxygène.......	3,85	8	=	O

Préparation. — Fourcroy admettait qu'on ne pouvait diviser le mercure sans l'oxyder (217). Les expériences de Boerhaave et celles de M. Guibourt semblent venir à l'appui de cette opinion. J'ai, du reste, apprécié précédemment l'action de l'air sur le mercure à la température ordinaire. Fourcroy prétendait encore que la simple trituration du mercure avec son oxyde rouge était suffisante pour convertir ce dernier en oxyde noir (217). M. Guibourt nie la possibilité de ce résultat, et ne voit là qu'un mélange intime des deux

corps (255). Le fait est que, par ce moyen, on n'éteint le mercure qu'avec une extrême difficulté, et j'ai toujours pu extraire du mélange longtemps trituré, la majeure partie du métal à l'état de liberté. Pour préparer cet oxyde noir, on a employé l'azotate ou le chlorure mercureux, sur lesquels on a fait réagir un excès de potasse caustique en opérant au sein de l'eau bouillie et à l'abri du contact de l'air (248). Malgré ces précautions l'oxyde obtenu était altéré puisqu'il était verdâtre. Cependant si l'on triture à froid du calomel avec une dissolution concentrée de potasse en excès, on obtient un précipité d'un assez beau noir, si l'on opère à l'abri de la lumière solaire (594). C'était là le procédé de Bucholz et celui de Moscati (348 *bis*). Moretti le préparait en traitant par un alcali le sulfate mercureux (363).

Le procédé de M. Duflos paraît être préférable à tous les autres. Il consiste à verser une dissolution d'azotate mercureux à peine acide dans une solution alcoolique de potasse caustique, mais sans faire perdre à la liqueur toute son alcalinité On recueille ensuite le précipité qu'on lave et qu'on sèche à une douce chaleur et à l'abri de la lumière (135).

Usages. — Le protoxyde de mercure n'est pas inscrit au Codex. Il devrait être de règle d'écarter de l'usage médical tout médicament à composition inconstante et variable. Il entre cependant dans la composition de quelques médicaments, tels que l'*eau phagédénique noire*, le *mercure soluble de Moscagni* et celui de *Moretti* (563).

BIOXYDE DE MERCURE HgO.

Deutoxyde, *peroxyde de mercure.* — *Oxyde mercurique.* — *Oxyde rouge de mercure.* — *Précipité rouge.* — *Précipité per se.* — *Oxyde jaune de mercure.* — Ce composé était connu des anciens alchimistes qui le préparèrent les premiers. Sa préparation se trouve décrite dans les *Œuvres* de l'Arabe Geber qui vivait vers la fin du VIIIe siècle (280). On le nommait *précipité per se* lorsqu'il résultait de la calcination du mercure au contact de l'air, et *précipité rouge* quand on le préparait par la décomposition du nitre mercuriel. A l'état d'oxyde jaune, on le rencontrait dans l'*eau phagédénique.* MM. Guibourt (250) et Millon (71) ont particulièrement étendu nos connaissances relativement au bioxyde de mercure. Il offre deux modifications bien distinctes, l'une rouge, l'autre jaune.

Oxyde mercurique, *modification rouge.* — Il est solide, rouge orangé, cristallin ou amorphe suivant son origine. Celui qu'on nomme *précipité per se*

est surtout cristallisé et possède l'éclat du rubis. Il jouit d'une légère saveur mercurielle. Sa densité est assez considérable. La chaleur le décompose, vers 400°, en mercure et en oxygène, sans aucun résidu (*); mais d'abord elle modifie temporairement sa couleur en la fonçant de plus en plus jusqu'au terme de sa décomposition. En se refroidissant, il reprend sa teinte normale (254).

De nombreuses discussions se sont élevées autrefois, entre Baumé et Cadet, au sujet de la volatilité de cet oxyde. Baumé affirmait avoir pu le sublimer en cristaux rouges et brillants semblables à des rubis (113, 115). Cadet soutenait au contraire que ce corps se résolvait par la chaleur en ses éléments, sans aucune trace de volatilisation (548). M. Guibourt, en répétant leurs expériences, a reconnu la fixité de ce composé (253).

Ayant eu, pour ma part, la curiosité de préparer le *précipité per se*, j'ai observé que le matras où se fait la calcination se recouvrait, jusqu'à une certaine hauteur, d'un enduit rougeâtre qu'on pourrait prendre tout d'abord pour un produit volatilisé. Mais il est facile de reconnaître que cet enduit a pris naissance lentement et sur place sous l'influence de la vapeur de mercure et de l'air ambiant : il n'y a donc pas là une véritable volatilisation.

L'oxyde mercurique est très-faiblement altérable à la lumière, qui ne le réduit qu'en partie à l'état métallique (256). D'après M. Hunt, il noircit facilement lorsqu'on l'enferme dans un tube de verre, qu'on suspend dans une dissolution de sulfate de cuivre ammoniacal. D'après cela, il serait donc de préférence altéré par les rayons bleus (555).

Ce corps, même à l'état de *précipité per se*, est très-légèrement soluble dans l'eau (Guibourt, 257; Marchand, 429; F. Boudet, 430), qui n'en dissoudrait que 1/2000 de son poids, d'après Bineau. Cette solution se recouvre à l'air d'une pellicule irisée ; elle bleuit le tournesol, surtout en présence du sel marin ; elle noircit par l'acide sulfhydrique, blanchit la lame de cuivre et possède des propriétés médicales énergiques. L'oxyde mercurique est assez soluble dans le citrate de soude (Spiller, 506). Il empêche la putréfaction des liqueurs végétales. L'hydrogène, le soufre le réduisent à chaud, avec détonation (218). Le chlore l'attaque sans trop de facilité en donnant de l'acide hypochloreux (139 *bis*). L'iode agit sur lui en produisant un iodure, un iodate et peut-être un acide hypoïodeux (584). Pouvant céder facilement son oxygène à tous les corps combustibles tels que charbon, matières organiques, etc.,

(*) De là la découverte de l'oxygène par Priestley, en 1774.

il est souvent employé comme agent de combustion : c'est donc un oxydant énergique; aussi agit-il violemment sur le phosphore. — Pelletier a tiré parti de cette réaction pour préparer du phosphure de mercure. En opérant sous l'eau, la combinaison se fait plus tranquillement et avec formation d'acide phosphorique.

Il exerce une action remarquable sur les chlorures de la plupart des métaux. M. Mialhe avait reconnu depuis longtemps que cet oxyde, quoique à peine soluble dans l'eau, produisait au contact des chlorures alcalins dissous, une proportion considérable de chlorure mercurique (574). — Un peu plus tard, H. Rose avança qu'il déplacait les oxydes d'un grand nombre de chlorures métalliques, mais qu'il restait sans action sur les oxysels correspondants et sur les chlorures des terres alcalines (608). Contrairement à cette assertion, M. Fonberg, qui ne connaissait probablement pas les expériences de M. Mialhe, a prouvé tout récemment « que les oxydes de mercure jouissent de la faculté d'enlever les halogènes à tous les métaux alcalins sans exception, et quoique à un moindre degré, ils agissent de même sur les oxysels des alcalis et des terres alcalines » (99).

L'oxyde de mercure précipite l'oxyde de fer du cyanure ferrosopotassique en s'y dissolvant (Preuss, 127).

Il se dissout avec énergie dans les acides en élevant leur température. La chaleur qu'il développe avec l'acide cyanhydrique est telle qu'il en est partiellement réduit (30). Il transforme l'acide sulfureux en acide sulfurique.

On verra plus loin l'action remarquable que lui fait éprouver la solution d'ammoniaque d'une part et le sublimé corrosif de l'autre.

On connaît encore l'avidité des alcools sulfurés pour l'oxyde de mercure, avec lequel ils se combinent; elle est telle que ces alcools avaient été nommés *mercaptans* (*mercurium captans*), en raison de l'énergie de leur action sur HgO (Zinin, 226 *bis*).

L'oxyde de mercure s'unit directement à l'allantoïne et forme trois combinaisons différentes (Limpricht, 90 *bis*).

M. Saint-Èvre a reconnu qu'en faisant bouillir l'acide cyanhydrique avec l'oxyde de mercure, on pouvait obtenir un produit fulminant (91).

Oxyde mercurique, modification jaune. — C'est celui qu'on obtient par précipitation. M. Schauffner a prétendu qu'il constituait alors un hydrate à 3 équivalents d'eau (146); mais toutes les analyses que M. Millon a pu faire de ce corps lui ont prouvé qu'il était anhydre (71).

Il se distingue de la variété rouge par des affinités plus énergiques. Le chlore sec et gazeux, en agissant sur lui, finit par l'enflammer (444), ce qu'il ne fait pas avec l'oxyde rouge (*). On a cru même que ce dernier était plus difficile à décomposer par la chaleur que l'oxyde jaune; mais Gay-Lussac et M. Millon (72) ont démontré qu'il n'en était rien. — Ce dernier chimiste accorde cependant à la variété jaune la faculté d'absorber l'ammoniaque caustique, ou l'acide oxalique, beaucoup plus promptement que ne le fait la variété rouge. De plus, en traitant cette dernière par une solution concentrée de bichrômate de potasse, il a vu qu'on n'engendrait pas le même sel que produit la première variété dans les mêmes circonstances. Enfin, la solution alcoolique de bichlorure de mercure le change en un oxydochlorure d'un beau noir; propriété que ne possède pas l'oxyde rouge (Millon, 72).

Cet oxyde jaune absorbe à froid une grande quantité de gaz ammoniac, et peut ensuite, par une chaleur de 130°, se convertir en azoture de mercure $AzHg^3$ (Plantamour, 594 *bis*).

Malgré toutes ces différences, il me paraît probable que la variété jaune est à la variété rouge ce que les sesquioxydes non calcinés sont à ceux qui ont supporté l'action d'une forte chaleur.

Composition. — L'oxyde mercurique a été analysé lors de la célèbre expérience que Lavoisier a faite pour démontrer la composition de l'air (532). Plus tard, M. Guibourt en a déterminé les proportions de mercure et d'oxygène avec une rigoureuse exactitude (252). Les chiffres admis aujourd'hui sont ceux qu'il a trouvés alors :

Mercure...........	92,586	100	Hg
Oxygène...........	7,414	8	O

Préparation. — Le bioxyde de mercure n'existe pas à l'état natif. On le prépare par trois procédés distincts :

1° *Par oxydation directe.* — Pendant des mois entiers, on maintenait à l'ébullition dans des matras à fond plat et à col longuement effilé, une certaine quantité de mercure métallique. Celui-ci se recouvrait peu à peu d'une poussière cristalline, rougeâtre. C'était là le *précipité per se.* Ce genre de préparation est abandonné aujourd'hui (115) (**).

(*) D'après M. Jacquelain, le chlore les attaquerait également bien, lorsqu'on prend le soin de porphyriser préalablement l'oxyde rouge.

(**) J'ai répété cette expérience. En vingt jours, sans interruption, et en dépensant

2° *Par calcination des azotates mercuriels.* — Voici l'ancien procédé décrit par Geber (280) : « Prenez une livre de mercure, deux livres de vitriol et une livre de salpêtre; traitez ce mélange par le feu, il se produit un sublimé rouge et brillant. » On conçoit ce qu'un pareil moyen devait avoir de défectueux. Il est encore à présent pratiqué par les Chinois. La méthode suivie aujourd'hui, que connaissait Cœsalpin (286), et que Lemery a décrite autrefois (545), consiste à faire un azotate de mercure qu'on décompose ensuite par la chaleur : on prend une partie de mercure métallique et 1 partie d'acide azotique à 35° (648). On introduit le métal dans un matras à fond plat qu'on installe sur un bain de sable; on y verse l'acide azotique qui agit à froid et transforme le mercure en azotate. La dissolution faite, on chauffe pour évaporer le liquide. Lorsque le résidu est sec, on augmente la chaleur, et la décomposition de l'azotate se manifeste par un dégagement de vapeurs rutilantes. On continue la calcination jusqu'au moment où l'acide hypoazotique cesse de se dégager. Alors on laisse refroidir le matras et on le casse pour en retirer le produit. C'est là le *précipité rouge* (*).

Pour s'assurer de la marche de l'opération, on a l'habitude de sonder de temps en temps le fond du matras à l'aide d'une baguette de verre, qui entre sans résistance dans la masse de l'oxyde lorsqu'il est bien formé, tandis qu'on rencontre une croûte dure et compacte lorsqn'il y a encore du nitrate à décomposer. De plus, en retirant la baguette du matras, on voit adhérer à celle-ci, ou une matière jaune qui est du sous-nitrate mercureux indécomposé, ou une matière rouge qui est l'oxyde formé, ou enfin un enduit grisâtre de mercure métallique (534). Celui-ci annonce à l'opérateur que la température est trop élevée, mais il vaut encore mieux perdre un peu d'oxyde en chauffant trop que d'y laisser du nitrate en ne chauffant pas assez. — Dans tous les cas, l'oxyde obtenu, s'il est pur, ne doit dégager aucune trace de vapeurs rutilantes lorsqu'on le chauffe jusqu'à réduction dans un tube à essais.

Cet oxyde est amorphe ou cristallin suivant qu'on a décomposé un azotate pulvérulent ou cristallisé. — Il est orangé ou d'un beau rouge suivant qu'il provient d'un sel de protoxyde ou d'un sel de bioxyde (Gay-Lussac, 38).

Je dois faire remarquer que la quantité d'acide azotique qu'on dépense pour

---

8 mètres cubes de gaz de l'éclairage par vingt-quatre heures (total = 160 m. c. = 48 fr.), j'ai obtenu 22 grammes de ce corps.

(*) En brûlant sur lui une certaine quantité d'alcool, on préparait autrefois l'*arcane corallin.* On prétendait par là le dulcifier (548).

cette opération peut varier du simple au double suivant l'azotate auquel on donne naissance, sans cependant que la proportion d'oxyde en soit augmentée. C'est ce qu'indiquent très-nettement les équations suivantes, d'après lesquelles on reconnaît que l'azotate mercurique demande en acide azotique une proportion double de celle qu'exige la production de l'azotate mercureux :

1° $$Hg^2 + 2(AzO^5) = Hg^2O, AzO^5 + AzO^4;$$

2° $$Hg^2 + 4(AzO^5) = 2(HgO, AzO^5) + 2(AzO^4).$$

J'ajouterai qu'il est toujours facile de reconnaître pendant la calcination, celui des deux azotates auquel on a affaire : en effet, le premier ne laisse pas dégager d'oxygène, tandis que le second en fournit beaucoup :

1° $$Hg^2O, AzO^5 = 2HgO + AzO^4;$$

2° $$2(HgO, AzO^5) = 2HgO + 2AzO^4 + O^2.$$

Il est une remarque très-intéressante faite par M. Millon (82), c'est que l'oxyde rouge de mercure peut être obtenu par voie humide, dans certaines circonstances; 1° en lavant à grande eau l'acétate mercurique, ou bien l'azotate trimercurique; 2° en lessivant, à l'aide du carbonate de soude neutre, soit l'oxychlorure mercurique brun $HgCl, 4(HgO)$, soit un oxychlorure noir $HgCl, 2(HgO)$.

3° *Par voie humide.* — On décompose le bichlorure de mercure dissous par un excès d'une solution alcaline de potasse et de soude, de façon à éviter la formation d'un produit rouge briqueté qui serait un oxychlorure, afin d'obtenir un beau précipité orange qui est le bioxyde de mercure pur, modification jaune. On le recueille sur un filtre, on le lave et on le sèche à l'abri de la lumière (71).

Il est à regretter que cet oxyde ne soit pas admis au Codex pour la préparation des pommades ophthalmiques; il serait bien préférable au précipité rouge, car ce dernier offre un inconvénient que l'oxyde jaune ne saurait avoir : c'est cet état cristallin si nuisible à tout médicament destiné au traitement des maladies d'yeux. En outre, étant plus divisé, il serait plus actif.

Altérations. — Falsifications. — L'oxyde de mercure retient quelquefois du nitrate de même métal. Nous avons donné plus haut le moyen de s'en assurer. — On a pu le frauder par addition de minium, de brique, de colcothar, etc. (Chevallier, 170). La fraude est rendue sensible par une simple calcination qui chasse tout l'oxyde de mercure en le décomposant, et qui laisse pour résidu les substances fixes qu'on lui aurait ajoutées.

Usages. — A cause de sa trop grande activité, il est rarement employé à l'intérieur. Il n'en est pas de même pour l'usage externe, car il entre dans un très-grand nombre de préparations pharmaceutiques. Nous citerons entre autres la *poudre caustique de Plenck,* la pommade au précipité rouge, l'*onguent brun*, dans lequel l'oxyde est réduit peu à peu (424 *bis*), les *pommades* ophthalmiques *de Saint-Yves*, *de Desault*, *de Régent*, etc. (564). Enfin, à l'état d'oxyde jaune, il fait la base de l'*eau phagédénique.*

Action sur l'économie. — Il est très-actif et vénéneux à l'intérieur ; on s'en sert surtout à l'extérieur comme cathérétique etc.

EAU PHAGÉDÉNIQUE.

Elle se trouve décrite dans les anciens auteurs (Penicher, 603). On la prépare facilement en faisant un mélange de 100 grammes d'eau de chaux avec 0,30 de sublimé corrosif préalablement dissous dans une très-petite quantité d'eau. — On voit alors se produire un précipité jaune d'oxyde de mercure, tandis que du chlorure de calcium reste en dissolution.

Lorsqu'on force trop la dose du sublimé, il ne se fait qu'un précipité rouge brique d'oxychlorure de mercure ; il peut même rester dans la liqueur un excès de bichlorure de mercure, ce qui lui donnerait une activité supérieure à celle qu'elle doit avoir (Guibourt, 293).

COMPOSÉS SULFURÉS.

Il y a deux sulfures de mercure correspondant aux deux oxydes de ce métal : un *protosulfure* éminemment altérable et un *bisulfure* beaucoup plus stable.

PROTOSULFURE DE MERCURE Hg^2S.

Sulfure mercureux. — C'est une poudre noire très-instable, altérable par la lumière, par la chaleur, qui la décomposent en cinabre et en métal ; par l'eau bouillante où elle est insoluble ; altérable même par la simple pression qui en sépare des globules de mercure (259). Sous ce rapport, ce composé a tant d'analogie avec le protoxyde de mercure, que M. Guibourt, auquel on doit ces remarques, en nie l'existence comme espèce chimique. Il doit avoir pour composition :

Mercure	92,58	200	Hg^2
Soufre	7,42	16	S

On l'obtient en faisant réagir un excès d'hydrogène sulfuré dissous sur du calomel qu'on agite dans ce liquide; il y devient noir immédiatement. On doit le recueillir à l'abri de la lumière.

BISULFURE DE MERCURE HgS.

Sulfure mercurique, cinabre, vermillon, éthiops minéral. — *Historique.* — Le cinabre est connu depuis des siècles. Théophraste prétend qu'il fut découvert par un Athénien nommé Callia. Sa belle et brillante couleur le fit rechercher avec avidité. On le tirait d'Espagne. « Les dames romaines s'en servaient pour relever l'éclat de leurs lèvres, et les triomphateurs s'en barbouillaient le corps à leur entrée dans Rome » (Bescherelle, *Dictionnaire national*). Désigné pendant longtemps sous le nom de *minium*, son nom de cinabre qui prévalut dans la suite (κιννάβαρις) serait formé, d'après Lemery, de deux mots indiens signifiant *sang de dragon* (546). Abondant en Espagne et dans quelques autres parties de l'Europe, il fut la source de tous les composés mercuriaux et du mercure qu'on sut en retirer. Albert le Grand en connut la composition, puisqu'il put le reproduire par la synthèse (281). Cependant, au commencement de ce siècle, quelques chimistes (Klaproth, Fourcroy) y supposaient du mercure, du soufre et de l'*oxygène* (16). Mais après l'analyse qu'en fit Séguin (24, 25), et surtout après l'examen soigné qu'en fit M. Guibourt (259), il fut bien constaté que le cinabre ne renfermait que du soufre et du mercure, et que, quel que fût son état, il offrait une composition invariable. — Ce fut même à propos de celle-ci que M. Guibourt développa plusieurs arguments décisifs en faveur des idées de Berzélius sur les lois de la composition des corps; lois d'après lesquelles les sulfures d'un métal correspondraient à ses oxydes. — A cette époque de la chimie (1816) ces faits avaient une haute importance, et ils contribuèrent beaucoup à poser les bases de la science que nous admirons aujourd'hui.

Le *bisulfure de mercure* est un corps très-remarquable sous plus d'un rapport. Il présente deux modifications, une *noire* et une *rouge*, qui ont ceci de curieux qu'elles ne dépendent nullement de la température à laquelle elles prennent naissance, puisqu'elles se forment aussi bien par voie sèche que par voie humide. — La variété noire porte le nom d'*éthiops minéral;* la variété rouge constitue le *cinabre* et le *vermillon.*

Propriétés. — Le bisulfure de mercure est un corps solide, insipide, inodore, noir ou rouge, amorphe ou cristallisé, et alors à éclat métallique ou vi-

treux. A l'état natif, il se présente parfois en cristaux transparents qui sont des prismes hexaèdres réguliers (Haüy, 37 *bis*); ils ont trois plans de clivage qui correspondent à un rhomboèdre aigu de 71° 48′ (211). D'autres fois, le cinabre est en masses grenues ou fibreuses; mais quelle que soit sa forme, la pulvérisation le transforme toujours en une poudre d'un rouge d'autant plus vif qu'elle est plus divisée. Sous ce rapport, la variété dite *vermillon* possède une intensité de couleur des plus remarquables. Sa dureté est égale à 2,5; il est rayé par le carbonate de chaux.

La densité du cinabre natif est de 8,098; celle du cinabre artificiel peut descendre jusqu'à 7,65, s'il est préparé depuis longtemps (Malaguti et Durocher, 555 *bis*).

Sa modification rouge devient brune à 250°, et noire à une température plus élevée; mais cette coloration momentanée fait place à sa couleur naturelle par le refroidissement. Il se sublime au rouge sombre sans entrer en fusion; il donne alors des vapeurs d'un jaune brun, dont la densité est égale à 5,4.

Il jouit des propriétés optiques du quartz dont il partage le système cristallin; il est *lévogyre*. On n'en connaît pas encore de *dextrogyre*. Son pouvoir rotatoire est de quinze à dix-sept fois plus considérable que celui du cristal de roche (Descloiseaux, 96).

A l'état de vermillon, la lumière solaire l'altère en le noircissant.

Le cinabre est insoluble dans l'eau. Chauffé au contact de l'air, il brûle avec une flamme bleue en produisant de l'acide sulfureux et des vapeurs de mercure métallique. D'après Thénard (660), sa vapeur détonerait au rouge vif dans un tube de porcelaine (*). L'hydrogène et le charbon le réduisent au rouge en mercure métallique; l'hydrogène naissant réduit même à froid le sulfure artificiel (553). Il s'enflamme dans le gaz chlore en produisant du sublimé corrosif et du chlorure de soufre (668). Il est à peine attaqué par l'acide azotique; son vrai dissolvant est l'eau régale. L'acide sulfurique concentré et bouillant le transforme en sulfate en dégageant du gaz sulfureux. L'acide chlorhydrique ne l'attaque pas, si ce n'est en présence de l'acide antimonique (Field, 522) : il y a alors dégagement de chlore. Les oxydes alcalins et terreux

(*) Je pense que ce résultat n'a été qu'accidentel, et qu'il faut le rapporter à l'action de l'air; car, ayant cherché autrefois à obtenir le vermillon en refroidissant brusquement la vapeur du cinabre par de la vapeur d'eau, comme on le faisait pour le calomel, j'ai dû porter le bisulfure de mercure à une température très-élevée, et je n'ai pas observé pareille détonation. Quant au cinabre condensé dans cette expérience, il était parfaitement noir !

le réduisent, par la chaleur, à l'état métallique. On a vu que cette régénération est utilisée dans l'industrie pour l'extraction du mercure. A chaud, l'oxyde HgO réagit facilement sur le cinabre. Le perchlorure de phosphore, ainsi que le protochlorure PCl^3, agissent sur lui au rouge sombre, en donnant un *sulfo-phosphure de mercure* PS^3, $(HgS)^3$ (E. Baudrimont, 100, 111).

Le bichlorure de cuivre concentré et bouillant l'attaque en produisant un sel double $HgCl, 2(HgS) + HgCl, 3(CuS)$; il se fait en même temps un hyposulfite double dont la formule est $(Cu^2O,S^2O^2)^5$, $(Hg^2O,S^2O^2)^3$ (Rammelsberg, 149).

Chauffé avec l'iodoforme, il paraît produire du sulfoforme (Bouchardat, 428).

Le bisulfure de mercure contracte des combinaisons avec un certain nombre de sels du même métal (H. Rose, 56); elles s'obtiennent indirectement en précipitant un excès du sel de mercure correspondant, par un courant ménagé de gaz sulfhydrique. Le composé que donne ce gaz en traversant une solution de sublimé en excès, a été découvert par M. Guibourt, qui l'a nommé *chlorosulfure de mercure* (260) Il est blanc, décomposable par la chaleur en HgCl et en HgS. Il noircit par un excès de gaz HS. H. Rose a déterminé sa formule (56), qui est $HgCl, (HgS)^2$. Ce chimiste a indiqué en même temps un *bromosulfure* $HgBr, (HgS)^2$; un *iodosulfure* $HgI, (HgS)^2$; un *fluorosulfure* $HgFl, (HgS)^2$. Il a vu que l'azotate et le sulfate de mercure donnaient aussi des composés particuliers, analogues aux précédents; seul, le cyanure de mercure ne forme pas de cyanosulfure: l'hydrogène sulfuré le précipite directement en noir. Le composé de sulfure et de sulfate de mercure a pour formule $SO^3, (HgO)^2, HgS$ (Jacobson, 470).

Composition. — Le cinabre a été analysé exactement par Séguin (25), puis par M. Guibourt (261), qui l'a trouvé formé de :

Mercure.....	86,1803	100	HgS.
Soufre.......	13,8197	16	

État naturel. — Nous avons décrit le cinabre naturel. Ses gisements ont été indiqués en parlant du mercure natif. Les plus beaux sont ceux d'Almaden (Espagne), d'Idria (Illyrie) et du Nouvel-Almaden (Californie). Il ne faut pas oublier non plus ceux que possède la Chine.

Le cinabre est le seul minerai de mercure exploitable.

Préparation. — Les deux modifications *rouge* et *noire* se préparent, soit par voie sèche, soit par voie humide.

1° *Cinabre par voie sèche.* — Il suffit de fondre ensemble 100 parties de mercure et 16 de soufre, en agitant bien le mélange, puis de sublimer le produit de la fusion, pour avoir du cinabre en belle masse cristalline. Les précautions à prendre sont de faire tomber lentement le mercure divisé dans le soufre fondu, en évitant l'inflammation de ce dernier (*).

Quand on opère préalablement l'extinction du mercure dans le soufre sublimé, on s'expose à une vive projection de la part du mélange, lorsqu'on en élève la température.

Le sulfure de mercure se fabrique en grand à Idria. « On mêle 85 parties de mercure à 15 parties de soufre. On fait tourner le mélange dans de petits tonneaux de bois pendant trois heures et demie; on obtient ainsi une matière noire qu'on sublime dans des vases de fonte; le cinabre se condense dans des vases de terre cuite » (597).

Autrefois, les Hollandais avaient le monopole de cette fabrication; elle a été décrite avec soin par Tuckert (1) et par Ferber (367). Le cinabre hollandais était remarquablement beau ; mais celui qui nous vient de Chine surpasse tous les autres en beauté. Il est surtout apprécié à cause de son inaltérabilité à la lumière. Il est fabriqué à Canton par une corporation d'ouvriers qui garde précieusement le secret de cette préparation (208). Une petite quantité de celui-ci parvient jusqu'en Turquie; il est surtout employé dans les harems.

2° *Cinabre par voie humide.* — *Vermillon.* — La fabrication du vermillon a été tenue secrète pendant longtemps Transmise aux Hollandais par les Espagnols, qui la tenaient eux-mêmes des anciens Arabes, elle est enfin arrivée jusqu'à nous. On a publié de nombreux procédés à cet égard, et cependant c'est encore dans un tour de main que paraît résider la parfaite réussite de l'opération.

Baumé s'était aperçu, l'un des premiers, de la transformation du sulfure noir de mercure en une magnifique poudre rouge, par le contact des polysulfures alcalins ; il fit même, à ce sujet, un assez grand nombre d'expériences (119). Berthollet signala plus tard un fait analogue (7). M. Guibourt obtint aussi cette transformation, mais à l'aide du gaz sulfhydrique dissous (261). — Aujourd'hui, les procédés de Kirchhoff (104), de Brunner (597), de Liebig (104), de Vehrle (597) ne laissent que l'embarras du choix. Un de ceux qui réussit bien consiste à éteindre à froid 300 parties de mercure dans 114 parties de soufre ; on ajoute à la masse 75 parties de potasse caustique et 400 parties

(*) Dans le procédé hollandais, cette inflammation, au contraire, était favorisée.

d'eau. On maintient le tout entre 40 et 50°, jusqu'à ce que, de noir qu'était d'abord le dépôt, il devienne d'un beau rouge vif. On le lave ensuite et on le sèche (597). L'intervention d'un polysulfure alcalin favorise beaucoup cette transformation.

3° *Éthiops par voie sèche.* — On peut l'obtenir en fondant 1 partie de mercure avec 2 parties de soufre; mais on le prépare ordinairement pour les besoins pharmaceutiques, en triturant ensemble et pendant longtemps ces deux corps jusqu'à disparition complète des globules métalliques (535). D'après Vogler (475), on hâte l'extinction du métal en agitant fortement le mélange dans une bouteille. — On réussit encore mieux en triturant le tout avec addition de 1/10 de polysulfure de potassium liquide qu'on enlève ensuite par le lavage (Destouches, 348).

L'éthiops minéral paraît n'être tout d'abord qu'un simple mélange ; la combinaison s'achève peu à peu : après un temps assez long, Mitscherlich a reconnu qu'il ne contenait plus de mercure libre. — C'est évidemment un médicament infidèle qu'on devrait bannir des préparations pharmaceutiques.

4° *Ethiops par voie humide.* — Il prend naissance quand on fait passer dans une solution mercurielle (sublimé corrosif) un grand excès d'hydrogène sulfuré, pour éviter la formation d'un sel double : $HgCl + HS = HgS + HCl$. On obtient ainsi un beau précipité noir, dont la couleur reste intacte, même après une trituration prolongée. — On ne doit pas le confondre avec l'éthiops par trituration, dont il n'a pas la composition.

Quelques autres éthiops mercuriels (foie de soufre mercuriel, éthiops de Malouin, précipité violet ou noir) sont inusités aujourd'hui (565).

Altérations. — Falsifications. — Les éthiops par voie sèche contiennent toujours un excès de soufre. Le cinabre en masses aiguillées est ordinairement pur. C'est surtout à l'état de vermillon que le sulfure de mercure est sophistiqué « avec des substances d'une moindre valeur, telles que le minium, le colcothar, la brique pilée, le sang-dragon, le réalgar, le sel ammoniac, l'argile (Magonty, 322), le talc, le sulfate de baryte, le chromate de plomb basique (Saladin, 302) et la céruse » (Chevallier, 164). L'essai par la chaleur y fera reconnaître tous les corps fixes ; l'eau bouillante enlèvera le sel ammoniac ; l'essai sur le charbon ardent y indiquera le réalgar.

Action sur l'économie. — Usages. — Le sulfure de mercure pur est à peu près inerte, puisqu'il peut résister aux agents, même les plus énergiques.

Sous forme d'éthiops, le mercure libre qu'il contient peut exercer quelque action comme vermifuge, antiscrofuleux. On l'a préconisé dans le traitement de la fièvre typhoïde (Serres, 472). A l'état de cinabre, il est employé en fumigations contre certaines affections de la peau (374); il entre aussi dans la *poudre tempérante de Stahl*, la *poudre admirable de Mynsicht*, etc., etc. (565). Le vermillon est surtout employé en peinture et comme fard. Il sert à colorer la cire à cacheter.

COMPOSÉS CHLOROÏDIQUES.

Les chloroïdes s'unissent au mercure en deux proportions et donnent des composés qui correspondent aux oxydes mercureux et mercuriques. Les combinaisons mercuriques sont plus stables que les premières : le *fluorure* et le *cyanure mercureux* n'existent même pas (596 *bis*).

Tous ces composés peuvent être sublimés, à l'exception du cyanure. Ils ont une grande tendance à jouer le rôle d'acide vis-à-vis des chloroïdures métalliques, formant ainsi ce qu'on désigne sous le nom de sels doubles, lesquels ne sont que des chlorosels, iodosels, etc.

PROTOCHLORURE DE MERCURE Hg^2Cl.

Chlorure mercureux. — Muriate de mercure. — Mercure doux. — Précipité blanc. — Calomel. — Calomélas. — Panacée mercurielle. — Aquila alba. — Manne des métaux. — Dragon mitigé, etc. (100 *bis*). — L'existence du calomel a été reconnue un peu plus tard peut-être que celle du sublimé corrosif, ou du moins il n'a pas été indiqué aussi nettement que ce dernier par les anciens auteurs. Cependant les Arabes Rhazès, Avicenne, etc. paraissent l'avoir connu; Geber nous a laissé la manière de l'obtenir ; mais c'est surtout Béguin qui, en 1608, en a donné la préparation sous le nom de *dragon mitigé* (567). Il était signalé presque en même temps par Oswald Croll (669). Plus tard, Turquet de Meyerne lui donna le nom de *calomélas* (signifiant *joli noir*, *bon noir*) en l'honneur d'un jeune nègre qui l'aidait dans ses opérations chimiques (568). En 1769, Bergmann établit les propriétés distinctes des deux chlorures de mercure; il ne connut pas leur nature. C'est Berthollet qui, plus tard, formula leur composition (222) ; mais il y admettait de l'hydrogène et de l'oxygène à l'état d'acide muriatique oxygéné. — Le *calomel* est aujourd'hui un des médicaments les plus usités.

Propriétés. — Ce corps est solide, sans odeur, sans saveur, tantôt en poudre blanche, tantôt en masses fibreuses translucides, tantôt en cristaux incolores qui ont un éclat diamantaire des plus prononcés. Ces cristaux sont de prismes à base carrée terminés par des pointements d'octaèdre inverse, comme chez le zircon. Le rapport des axes est :: 1 : 2,48 (212). Sa densité très-forte est de 7,14. Lorsqu'on le brise dans l'obscurité, il dégage une lumière bleuâtre phosphorescente comme le fait le sucre (Cascillo, 396). Lorsqu'on le chauffe suffisamment, il n'entre pas en fusion à moins qu'il ne soit en masse un peu considérable; il se sublime un peu moins facilement que le bichlorure de mercure. La densité de sa vapeur est de 8,35 (Mitscherlich). Sa chaleur spécifique = 0,05205 (Regnault, 64). Une lumière vive le noircit en le transformant partiellement en sublimé corrosif (Vogel, 368).

Ce composé est tellement insoluble dans l'eau que l'acide chlorhydrique trouble une solution d'azotate mercureux étendu de 250,000 parties d'eau (Wurtz, 670). L'alcool et l'éther ne le dissolvent pas.

Par une ébullition prolongée dans de l'eau privée d'air, il s'altère peu à peu et se transforme en mercure et en sublimé (Vogel, 379; Mialhe, 433). Cette altération se manifeste déjà à + 40° dans l'eau, l'alcool et l'éther (Berthé, 337), mais elle devient beaucoup plus sensible à + 100°, lorsque l'air peut intervenir dans la réaction; il se forme alors un oxychlorure de mercure (Guibourt, 408).

Cette décomposition, si difficile par l'eau seule, est singulièrement facilitée par la présence de l'acide chlorhydrique, des chlorures alcalins et particulièrement par celle du chlorure d'ammonium (371). Ces corps agissent même à froid, au contact de l'air (433). L'action décomposante du chlorure d'ammonium sur le calomel avait été signalée autrefois par Pettenkofer, par Vogel (369), par Klaproth (371) qui avaient remarqué dans ce cas la production du mercure et du sublimé; d'après M. Guibourt, la dissolution du calomel serait même complète sous cette influence (291). En 1840, M. Mialhe appela l'attention des médecins sur ces réactions remarquables, en montrant l'importance qu'elles devaient avoir au point de vue thérapeutique. Les conclusions posées dans son travail sont celles-ci : 1° toutes les préparations mercurielles usitées en médecine, en réagissant sur les dissolutions des chlorures alcalins, seules ou avec le contact de l'air, produisent une certaine quantité de sublimé corrosif ou, pour mieux dire, de chlorure hydrargyrico-alcalin; 2° la quantité de sublimé qui prend naissance avec les différents composés fournis par le mercure, est loin d'être la même avec chacun d'eux; 3° le mercure métallique

lui-même, mis en digestion avec les solutions des chlorures alcalins aérés, se convertit en partie en sublimé.

Toutes ces réactions ont lieu à la température du corps humain (440 *bis*). Les recherches expérimentales de M. Mialhe et les déductions qu'il en tirait furent critiquées par M. Larocque, qui prétendit que les chlorures alcalins étaient sans action sur Hg^2Cl, à la température ordinaire (447). Seul, le sel ammoniac, disait-il, pouvait réagir. Après des débats réitérés entre plusieurs chimistes qui prirent part à cette discussion (Mialhe, 453), (Selmi, 456), (Lepage, 321), (Wislin, 333), (Berthé, 337), il resta établi que les assertions de M. Mialhe étaient exactes.

Ce dédoublement du calomel en mercure et en sublimé corrosif est extrêmement important au point de vue médical, car il explique l'action variable qu'il exerce sur l'économie par sa transformation lente ou rapide et plus ou moins complète, en un corps excessivement actif, sous l'influence des liquides de l'organisme, surtout en présence de l'air. Sans cette modification chimique, on ne saurait concevoir qu'un corps aussi insoluble que le calomel puisse exercer la moindre action physiologique. Sans elle, on ne saurait comprendre son effet énergique, lorsqu'il est administré suivant la méthode de Law, c'est-à-dire à doses fractionnées.

C'est à M. Mialhe que revient surtout l'honneur d'avoir introduit en thérapeutique ces idées qui font toute une doctrine (573).

Pour en revenir aux propriétés chimiques du calomel, il faut dire qu'il est encore décomposé par les carbonates de chaux, de baryte, de strontiane, de magnésie ; par le sulfate de chaux, les sulfates alcalins, etc. (Vogel, 591).

Il paraît assez soluble dans le sulfate d'ammoniaque (395).

Le soufre attaque le calomel à chaud et le transforme en cinabre (Vogel, 373). Le chlore le change facilement en bichlorure. Le brôme donne sans doute avec lui un chlorure et un brômure mercurique. Quant à l'iode, il produit du chlorure et de l'iodure mercurique (Planche et Soubeiran, 393). Le phosphore attaque le calomel en donnant du protochlorure de phosphore et du phosphure de mercure (Gay-Lussac et Thénard, 19). Le carbone est sans action sur lui. Un grand nombre de métaux peuvent le déchlorurer et mettre le mercure à nu.

L'acide chlorhydrique ne l'attaque que lentement. L'acide azotique le dissout avec production de chlorure et d'azotate mercurique (Schlesinger, 148). L'eau régale le dissout plus facilement encore. L'acide sulfurique concentré le décompose et donne du bisulfate et du chlorure mercurique, avec déga-

gement d'acide sulfureux (Vogel, 377), mais il ne se fait pas d'acide chlorhydrique.

L'action qu'exerce sur lui l'acide cyanhydrique a été étudiée à bien des reprises différentes. On a dit et redit que cet acide rendait le calomel en partie soluble, en produisant du chlorure et du cyanure mercurique, tandis qu'il se déposait du mercure métallique (Buchner, 412), (Regimbeau, 411), (Deschamps d'Avallon), (Prenleloup, 457). Avec l'eau de laurier-cerise, il y a en même temps formation de chlorure de benzoïle (Beranger, 449). Enfin, d'après M. Mialhe (443), l'acide cyanhydrique transformerait le calomel en mercure, en chlorure et en cyanure mercurique, ainsi qu'en acide chlorhydrique; alors celui-ci attaquerait le cyanure de mercure formé en produisant de nouveau de l'acide cyanhydrique, lequel, à son tour, réagirait sur une nouvelle dose de calomel, et ainsi indéfiniment. Ces faits ont été confirmés par les expériences de M. Prenleloup (457).

Les nouvelles et remarquables recherches de MM. Bussy et Buignet relatives à ce genre d'action, ont modifié nos idées en apportant des faits nouveaux sur un sujet qui paraissait si bien épuisé. D'après leur travail, l'acide cyanhydrique anhydre laisserait le calomel intact; il n'y aurait réaction qu'en présence de l'eau, qui ferait naître du mercure et du sublimé, mais *sans aucune trace de cyanure de mercure.* Ce serait en vertu d'une affinité de solution toute spéciale de l'acide prussique pour le sublimé que la décomposition aurait lieu (531). Ces résultats inattendus réduisent évidemment à néant l'explication d'une réaction indéfinie qu'on rapportait à l'acide chlorhydrique qu'on croyait mis en liberté.

Les alcalis décomposent le calomel en oxyde mercureux noir et en chlorures alcalins. L'ammoniaque le noircit également, mais sans lui enlever tout son chlore : il en résulte un *chloramidure mercureux* $Hg^2Cl, HgAzH^2$ (R. Kane, 424 *ter*) *. Quant au gaz ammoniac sec, il se combine directement au chlorure mercureux et donne Hg^2Cl, AzH^3 (Grouvelle, Rose).

Le calomel s'unit au bichlorure de soufre d'où résulte le composé $HgCl,SCl$ (Capitaine, 128). Distillé avec de l'étain amalgamé, on obtient la combinaison $Hg^2Cl,SnCl$ (Capitaine, 129). Chauffé avec l'arsenic métallique on en retire deux produits distincts : 1° $(HgCl)^2, Hg^2As$; 2° $HgCl, HgAs$ (Capitaine, 131).

(*) Cette formule me paraît inexacte; on devrait obtenir un chlorure de dimercurosammonium; $HgCl, HgAzH^2 = \left.\begin{matrix} Hg^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} AzCl.$

Le kermès, le soufre doré d'antimoine sont décomposés par lui ; il y a formation de sulfure de mercure et de chlorure d'antimoine (Vogel, 379). L'iodure de potassium dissous, transforme le calomel en protoïodure de mercure lorsque ces deux substances réagissent à équivalents égaux (Labouré, 454). Mais un excès d'iodure alcalin dedouble l'iodure mercureux en métal libre et en iodhydrargyrate de potasse (Labouré, 454), (Procter, 491), (Bouchardat, 665). Il y a donc incompatibilité entre ces deux agents, au point de vue médical.

En présence du savon et des extraits végétaux, le calomel se transforme en bichlorure et en métal libre (Boullay, 362).

En faisant quelques recherches dans un but particulier, j'ai eu l'occasion de remarquer, il y a déjà quelques années, que le calomel chauffé à sec avec du chlorate de potasse éprouvait une assez vive réaction : il se sublime du bichlorure de mercure ; en même temps, la masse fondue devient brune à sa surface et rouge au fond du vase qui la contient. Si la température est trop élevée, le produit brun ne prend pas naissance, et toute la matière reste d'un beau rouge orangé. Si l'on chauffe davantage, on n'a plus pour résidu qu'une masse blanche de chlorure de potassium. Mais, chose curieuse, lorsque le produit est rouge, et que sans rien séparer de la cornue, on la remplit d'eau, l'ébullition détermine la formation de la substance brune, tandis qu'on voit disparaître le produit rouge.

En approfondissant le phénomène de cette réaction, il m'a été facile de reconnaître que le chlorate de potasse transformait à chaud le calomel, partie en sublimé corrosif, partie en oxyde rouge de mercure ; ces deux corps se combinent ensuite à l'état naissant pour faire de l'*oxychlorure quadrimercurique* HgCl, 4(HgO), qu'une chaleur plus forte décompose en HgO et en HgCl. C'est ce dernier sel qui, en présence de l'eau bouillante et de HgO, rétablit le composé brun d'oxychlorure Ce composé brun, dissous à froid dans l'acide azotique étendu, puis décomposé par l'azotate d'argent, m'a fourni 0,251 de chlorure d'argent : l'analyse en demandait 0,252 pour la formule HgCl,4HgO.

Composition. — Le calomel contient :

Mercure.......	84,94	200 = Hg^2
Chlore.........	15,06	35,5 = Cl.

État naturel. — Le protochlorure de mercure se rencontre rarement dans la nature, soit en croûtes sur du fer oxydé brun, soit à la surface de quelques échantillons de cinabre, à Moschallangsberg (Palatinat, 245). Les minéralo-

gistes le nomment *mercure corné* à cause de son analogie d'aspect et de composition avec le chlorure d'argent ou argent corné.

Préparation. — Elle est très-importante au point de vue pharmaceutique. Ayant beaucoup varié avec le temps, elle s'est améliorée chaque jour. A présent, elle ne laisse rien à désirer. Il est vrai que pour cela nous ne le pratiquons pas comme font les Chinois. Pour obtenir le mercure doux, ceux-ci accumulent matières sur matières : le sulfate de fer, celui d'alumine, le salpêtre, le borax, le sel marin, le cinabre, un sulfure jaune non déterminé, du mercure, tel est le mélange hétérogène sur lequel ils font agir le calorique ; en prenant une foule de précautions qu'ils croient indispensables, ils réussissent plus ou moins bien à faire du calomel (274). Quelle distance il y a entre la routine et la science !

C'est à Béguin (1608) que nous devons la connaissance de la préparation régulière du protochlorure de mercure. Il l'obtenait d'après un procédé déjà connu, mais non divulgué, et qui consistait à éteindre le mercure coulant à l'aide du sublimé corrosif, puis à volatiliser le produit : c'était là son *dragon mitigé*, que Neumann nomme ensuite *mercure doux* (224). Lorsqu'on sublimait cette substance trois fois de suite, on la nommait *aquila alba ;* après six sublimations, elle était nommée *aquila mitigata ;* en la sublimant neuf fois consécutives, puis la mettant en digestion dans de l'esprit de vin, on avait la *panacée mercurielle* (242, 543). Ces sublimations répétées avaient bien certainement pour but d'en éliminer le sublimé corrosif : on trouvait qu'alors le produit était plus *dulcifié*. C'est Baumé qui fit comprendre l'inutilité d'une pareille manœuvre, en montrant qu'il suffisait de traiter simplement le mercure doux par de l'eau pour le dulcifier encore davantage (117). De son côté, Schéele avait démontré que le *précipité blanc* n'était autre chose que du calomel, et qu'il suffisait de sublimer celui-là pour l'avoir dans le même état que ce dernier (224) ; aussi le préparait-il en précipitant une solution de nitre mercuriel par le sel marin.

En 1808, Planche proposa un nouveau mode d'obtention de ce composé (18). Il préparait d'abord du sulfate de mercure au maximum d'oxydation, dans lequel il éteignait une proportion déterminée de mercure métallique, afin de convertir le tout en sulfate de protoxyde ; il décomposait ensuite celui-ci par voie sèche, à l'aide du sel marin. Le calomel une fois sublimé, il le recueillait et le sublimait de nouveau, en le recouvrant préalablement d'une couche de sable. C'est là le procédé adopté, à peu de chose près, par le Codex de 1837 (171).

Berthollet conseillait de préparer le calomel par l'action directe du chlore à sec sur un excès de mercure, car en présence de l'eau, la réaction ne donnait que du sublimé (353).

Les usages pharmaceutiques exigeant le calomel aussi divisé que possible, on le pulvérisait et même on le porphyrisait avec soin. Mais son état de ténuité n'étant pas encore suffisant, Josias Jewel eut l'idée de faire arriver la vapeur de ce corps dans de l'eau bouillante afin de le diviser par une brusque condensation (360). A ce moyen assez incommode, M. Henry substitua la vaporisation du calomel au sein de la vapeur d'eau elle-même, dans un appareil *ad hoc* (381) ; de là le *calomel* dit *à la vapeur* (435). Celui qu'on obtenait en France par ce procédé n'offrant pas encore la finesse ni la blancheur du calomel anglais, Soubeiran finit par découvrir le secret à l'aide duquel ce dernier était préparé : il dirigea les vapeurs de protochlorure de mercure dans un espace rempli d'air froid, où elles se condensèrent en une poussière excessivement ténue (441). C'est ce qu'on faisait déjà pour avoir la fleur de soufre. Quelque temps après, M. Calvert fit connaître le procédé anglais qui ne diffère en rien de celui qu'avait imaginé Soubeiran. Seulement, en Angleterre, la sublimation se pratique dans des cylindres en fonte, sans qu'il en résulte aucune décomposition du sel mercuriel (442).

Enfin, M. Wöhler proposa de préparer le calomel en réduisant une solution de bichlorure de mercure par le gaz acide sulfureux : il se fait alors un précipité qui est dense et cristallin (495). A cet inconvénient se joint une réduction incomplète, à moins qu'on n'opère entre + 70 et 80° (Sartorius, 498; Stein, 340).

Tels sont les divers moyens mis en usage pour la fabrication du protochlorure de mercure. En pharmacie, il est employé sous deux formes distinctes : 1° le mercure doux à la vapeur ; 2° le précipité blanc. Le Codex y a joint le mercure doux ordinaire.

1° *Mercure doux ordinaire.* — On le prépare en broyant dans un mortier en bois 4 parties de sublimé corrosif qu'on humecte légèrement; on y éteint ensuite 3 parties de mercure; on sèche la masse à l'étuve ; on en remplit presque à moitié des matras à fond plat, qu'on dispose sur un bain de sable en les y enterrant un peu ; puis on sublime le produit par une chaleur ménagée. On brise les matras refroidis, afin d'en extraire le pain de calomel dont on râcle la surface convexe, lorsqu'elle est salie et colorée par un peu de mercure resté libre. On doit ensuite le porphyriser, puis le laver à l'eau distillée à peine tiède jusqu'à ce que celle-ci en sorte incapable de noircir par l'hydro-

gène sulfuré. — Ce lavage est essentiel, indispensable même, car, sans cela, le calomel pourrait retenir du sublimé, ce qui en rendrait l'usage des plus dangereux (534).

2° *Mercure doux à la vapeur.* — Le calomel précédent, mais non porphyrisé, est placé dans un tube en terre cuite fermé par un bout. On lute ce tube par son extrémité ouverte à une grande fontaine en grès qui possède à cet effet une ouverture latérale. Cette fontaine doit être fermée par son couvercle qu'on a aussi luté sur ses bords. Une seule ouverture est ménagée au sommet pour la sortie ou la rentrée de l'air. Le tube est légèrement incliné de haut en bas sur un fourneau long. On protége les parois de la fontaine contre l'action du foyer à l'aide d'un écran en tôle placé entre elle et celui-ci, et embrassant le tube comme un anneau. Cela fait, on chauffe graduellement le cylindre au calomel de manière à volatiliser ce corps. Au contact de l'air froid au milieu duquel elles se rendent, ces vapeurs se condensent brusquement sans avoir atteint les parois du vase récepteur ; il en résulte une poussière d'une extrême ténuité et d'un blanc éblouissant, qu'on recueille et qu'on lave avec les plus grands soins pour en extraire le peu de sublimé qui s'y trouve. On sèche ensuite le produit et on le conserve à l'abri de la lumière vive dans des flacons en verre noir et non bleu (*) (651).

3° *Précipité blanc.* — On broie des cristaux d'azotate mercureux dans un mortier en verre avec assez d'eau chaude, aiguisée d'un peu d'acide azotique, pour qu'ils se dissolvent complétement. On ajoute alors à la liqueur assez d'acide chlorhydrique pour qu'elle cesse de précipiter par cet agent. Il se dépose ainsi du protochlorure de mercure qu'on recueille sur un filtre et qu'on lave avec les plus grands soins. On met la masse en trochisques qu'on sèche enfin.

Pour faire cette précipitation, on préfère l'acide chlorhydrique au sel marin, parce que ce dernier peut déterminer la formation d'un peu de sous-azotate de mercure qui s'ajouterait au calomel (Berzélius).

Cette préparation a été le sujet d'un grand nombre de remarques (Mialhe,

(*) Cette précaution est extrêmement importante, car le protochlorure de mercure se dédouble, sous l'influence de la lumière, en mercure et en sublimé. Or la lumière bleue, loin d'affaiblir cette décomposition, la favorise, sans doute en vertu des rayons violets que le verre laisse passer. Il n'en serait pas de même si, comme nous l'avons conseillé souvent, on conservait tous les produits altérables par la lumière dans des bocaux en verre rouge. Celui qui est teint au protoxyde de cuivre étant *monochromatique*, et les rayons rouges étant complétement inertes au point de vue chimique, la conservation est alors parfaite.

426), (Guibourt, 294), (Soubeiran, 651). Généralement le précipité blanc passe pour être plus actif que le calomel à la vapeur parce qu'il est plus divisé. Cependant cette opinion a été contestée, notamment par MM. Guibourt (294) et Mialhe (426). On a prétendu estimer l'état de division du calomel obtenu par les trois méthodes précédentes : en représentant l'état du premier par 1, celui du calomel à la vapeur le serait par 4, et le précipté blanc par 14 (Moritz, 663). Leur activité serait proportionnelle à leur état de division.

Remarque importante. — Le *protochlorure de mercure* précipité ne doit pas être confondu avec le *précipité blanc* ou chlorure de mercure ammoniacal, obtenu en décomposant le sublimé par l'ammoniaque caustique. On verra plus loin le moyen de les distinguer l'un de l'autre.

Altérations. Falsifications.— Lorsqu'il a été mal lavé, le calomel peut retenir du sublimé; alors il cède à l'eau froide assez de sel mercuriel pour qu'elle noircisse par l'hydrogène sulfuré (Chevallier, 327). Le mélange des deux chlorures bleuit, dit-on, fortement la résine pure de jalap, ce que ne fait pas le mercure doux (Chauvel, 331). Quant aux substances fixes qu'on a ajoutées à ce dernier pour le falsifier, telles que les carbonates de plomb, de chaux ; les sulfates de chaux, de baryte (Moritz, 317); l'amidon, la gomme (Richard et Boutigny, 307), etc., il est facile d'en constater la présence, soit en volatilisant le calomel qui ne doit laisser aucun résidu, s'il est pur; soit en le traitant par l'eau à laquelle il ne doit rien céder (162).

Usages. — Il est presque uniquement réservé aux usages pharmaceutiques. Il entre dans la composition des pastilles vermifuges, des *pilules mineures d'Hoffmann*, du chocolat purgatif, des biscuits vermifuges, de la *poudre de Godernaux*, de la *pommade mercurielle de Jadelot*, de l'*eau phagédénique noire*, etc., etc. (566). « Il est la base d'une multitude de préparations qui sont plus généralement magistrales qu'officinales et qui varient par les doses et par la composition (Soubeiran, 652). »

Action sur l'économie. — Celle-ci est facile à apprécier si l'on s'en rapporte aux expériences de M. Mialhe : rendu presque inerte par son insolubilité, il devient au contraire extrêmement actif quand on le place dans des conditions telles qu'il puisse se dissoudre. C'est ce qui lui arrive au contact des chlorures alcalins et des matières organiques, surtout sous l'influence de l'air. Suivant donc qu'on favorise ou qu'on entrave cette dissolution en le plaçant dans un milieu chloruré ou non, il agit avec plus ou moins d intensité. Je rappelle

encore ici l'effet qui suit l'administration du calomel à doses fractionnées comparé à son action ordinaire sur l'économie, ce qui me semble résoudre la question.

Incompatibilités. — On ne doit pas mélanger le calomel à du kermès ou à du soufre doré qui réagissent sur lui (Vogel, 379). On sait que les iodures solubles (Labouré, 454), ainsi que les matières alcalines (Boullay, 362) le décomposent en corps très-actifs. On doit également éviter son contact avec tout mélange capable de produire de l'acide cyanhydrique, puisque celui-ci le transforme en sublimé (443), (531).

BICHLORURE DE MERCURE, Hg Cl.

Chlorure mercurique, perchlorure, deutochlorure, oxymuriate de mercure, muriate de mercure oxygéné, sublimé corrosif, dragon (100 *bis*). Le sublimé corrosif a été bien certainement découvert par les alchimistes dans le cours de leurs nombreuses recherches. Il fut connu de Rhazès, d'Avicenne (569). Geber en fit connaître la préparation qu'Albert le Grand nous légua également (280, 281). Basile Valentin paraît avoir eu quelque idée de sa composition (282). La manière dont l'obtenaient les alchimistes consistait à chauffer un mélange de vitriol (sulfate de fer), d'alun, de sel marin, de salpêtre et de mercure (280). Paracelse le produisait à l'aide du vitriol, du sel et du mercure (283).

Dans le procédé à peu près semblable qui fut longtemps en usage à Venise, puis en Hollande, procédé qui fut décrit par Tachenius, on ajoutait du nitre (288). Lémery le préparait par la calcination d'un mélange de nitre mercuriel, de vitriol, de fer et de sel marin (542). Boulduc, à l'imitation de Kunckel, lui donnait naissance en faisant réagir à sec le sel marin sur le vitriol de mercure (116). Son procédé, qu'il publia en 1730, fut préféré à tous les autres par la pureté du produit qui en résultait. — Margraff reconnut la formation du sublimé corrosif dans la réaction de l'acide marin sur le précipité rouge; Bergmann étudia ses propriétés; mais il faut remonter jusqu'à Berthollet pour avoir une idée nette de sa composition (222).

Cette substance, qui mérita le nom de *Sublimé corrosif*, à cause de la terrible action qu'elle exerçait sur l'économie, fut appliquée dès le Xe siècle, par les Arabes, comme médicament externe. Ce n'est que vers le XVIe siècle qu'il devint l'un des mercuriaux les plus usités à l'intérieur (570). Aujourd'hui,

c'est encore un des agents thérapeutiques les plus énergiques dont on puisse faire usage.

Propriétés. — Le bichlorure de mercure est solide, incolore, inodore, d'une saveur métallique insupportable et caractéristique Il cristallise par sublimation en octaèdres rectangulaires, mais il affecte la forme de prismes droits rhomboïdaux lorsqu'il se dépose de sa solution alcoolique. Sa densité est égale à 5,42 (105), quelques-uns disent à 6,5 (671). Sa chaleur spécifique est de 0,06889 (64). Il entre en fusion à 265° et bout à 295°; il se sublime donc très-facilement. Sa densité de vapeur = 9,42. A sec, la lumière est sans action sur lui, mais elle le réduit de sa solution aqueuse en calomel avec dégagement de l'oxygène de l'eau (105); elle le réduit aussi de sa solution éthérée (Vogel, 368). Le sublimé, peu soluble dans l'eau froide, est très-soluble dans l'eau bouillante : 100 parties d'eau en dissolvent 6,57 p. à + 10°; 7,39 à + 20°; 11,34 à + 50°; 24,3 à + 80°; 53,96 à + 100° (Henry père, 361; Poggiale, 66 *bis*). Il est soluble dans 2 fois 1/2 son poids d'alcool froid et dans 1 partie 1/2 du même liquide bouillant. L'éther en dissout 1/3 de son poids et l'enlève même à la solution aqueuse de ce sel, mais jamais en totalité (Lassaigne, 312; Orfila, 315). Il est encore dissous par le sel ammoniac avec la plus grande facilité; il est vrai qu'il contracte avec lui une véritable combinaison. — On a publié que l'addition du camphre à la solution alcoolique ou éthérée de chlorure mercurique permettait à ce sel de s'y dissoudre en quantités considérables (Karls, 409).

L'air est sans action sur lui. — Le soufre le transforme en cinabre à l'aide de la chaleur (Vogel, 373); il est probable qu'il se forme alors ce chlorure double de mercure et de soufre découvert par Capitaine. — Le phosphore lui enlève sans doute son chlore pour devenir du chloride phosphoreux. — L'iode l'attaque dans ses dissolutions aqueuse et alcoolique ; il se fait de l'iodure mercurique et du chlorure d'iode (Selmi, 468; Millon, 83) et non pas le composé 20 (HgCl) + I que Lassaigne admettait (62). L'arsenic réagit sur lui en donnant deux produits déjà indiqués. (Voir *Calomel*, p. 48). Le bore le réduit à une haute température (552). Les métaux lui prennent son chlore avec la plus grande facilité (223). On a souvent mis cette réaction à profit pour la préparation de quelques chlorures métalliques tels que ceux d'antimoine, de bismuth, d'étain, etc. Dans ces circonstances, il se forme quelquefois des chlorures doubles particuliers (Capitaine, 129).

Le chlorure mercurique est très-soluble à chaud dans l'acide chlorhydri-

que : Poly. Boullay admettait même qu'il y avait alors combinaison entre les deux corps (50). L'acide azotique dissout le sublimé sans le décomposer. Ce fait paraît avoir été signalé déjà depuis longtemps (Boullay, 18). L'acide sulfurique étendu ou concentré n'agit pas sur lui, même sous l'influence de la chaleur. L'acide iodique ne le précipite pas de sa solution (Millon, 81). Les acides sulfureux, phosphoreux, le réduisent facilement en calomel, à l ébullition (Braamcamp et Siqueira-Oliva, 15).

Nous avons déjà vu l'acide sulfhydrique en précipiter, d'abord un chlorosulfure, puis ensuite du sulfure mercurique (Voir *Cinabre.*)— Quant à l'acide cyanhydrique hydraté, le bichlorure de mercure exerce sur lui une action très-remarquable; il s'y dissout rapidement en produisant une élévation de température, et cependant il n'y a là aucun phénomène chimique apparent. Ce changement d'état accompagné d'un dégagement de chaleur est un fait éminemment curieux et en contradiction avec la marche ordinaire des phénomènes de dissolution. Signalé dans ces derniers temps par MM. Bussy et Buignet dans leur beau travail sur l'acide prussique, il ne s'expliquerait, suivant eux, que par une affinité de solution que rendrait plus sensible encore l'élevation du point d'ébullition du mélange (531).

Les alcalis fixes agissent à l'aide de la chaleur sur le sublimé, soit par voie sèche, soit par voie humide. — Dans le premier cas, on recueille du mercure métallique; dans le second, c'est de l'oxyde jaune de mercure qui est mis en liberté, si toutefois il y a un excès d'alcali; autrement, on dônnerait naissance à un oxychlorure de couleur brique (Guibourt, 251). Le bichlorure de mercure réagit facilement sur l'oxyde du même métal pour donner des oxychlorures très-remarquables qui diffèrent de propriétés et de composition suivant les circonstances de leur production. Ils seront examinés plus loin.

L'ammoniaque caustique fait naître un précipité blanc dans le sublimé corrosif Ce précipité, très-intéressant et connu depuis longtemps, est un chlorure de dimercurammonium libre ou combiné avec deux proportions de bichlorure de mercure. (Voir plus loin.) Si l'on dirige un courant de gaz ammoniac sur du sublimé solide et chauffé suffisamment, il se fait un composé particulier dont la formule est $2(Hg\,Cl), Az\,H^3$ (R. Kane, *424 ter*). On doit l'envisager comme un chlorure double de mercure et de mercurammonium $= Hg\,Cl, \left.\begin{matrix} Hg \\ H^3 \end{matrix}\right\} Az\,Cl$ (Wurtz, 672).

Le sublimé peut se combiner directement à un très-grand nombre de chlorures métalliques et former alors des chlorures doubles ou *chlorhydrargyrates*

(*chloromercurates*), étudiés d'abord par P. Boullay (50), puis ensuite par de Bonsdorff (58). Ce dernier chimiste considérait le chlorure mercurique comme un acide puissant qu'il nommait *acide chloromercurique*. — Il a été décrit au moins seize de ces combinaisons.

Les mieux connues sont :

KCl, HgCl, HO...........	chloromercurates de potassium.
KCl, 2(HgCl), 2HO.......	
KCl, 4(HgCl), 4HO.......	
NaCl, 2(HgCl), 4HO......	chloromercurate de sodium.
AzH^4Cl, HgCl, HO........	chloromercurates d'ammonium.
AzH^4Cl, 2(HgCl), HO.....	
BaCl, 2(HgCl), 4HO.......	chloromercurate de barium.
SrCl, 2(HgCl), 4HO......	chloromercurate de strontium.
CaCl, 2(HgCl), 6HO......	chloromercurates de calcium.
CaCl, 5(HgCl), 8HO......	
MaCl, HgCl, 6HO........	chloromercurates de magnésium.
MaCl, 3(HgCl), HO.......	
MnCl, HgCl. 4HO........	chloromercurate de manganèse.
FeCl, HgCl, 4HO.........	chloromercurate de fer.

Parmi ces combinaisons se rencontre le *sel Allembroth soluble* connu depuis longtemps. — M. de Bonsdorff a encore décrit le composé 3(HgCl, KCl); CuCl, HO (122).

Le protochlorure d'étain réduit le sublimé à l'état de calomel (Vogel, 421).

Le perchlorure de phosphore se combine directement au bichlorure de mercure; le composé qui en résulte a pour formule PCl^5, 3(HgCl) (Er. Baudrimont, 112).

Le chlorure mercurique peut s'unir également :

1° Aux chlorhydrates alcaloïdiques avec lesquels il forme des *chlorhydrargyrates* ou *chloromercurates*, comme il le fait avec le chlorhydrate d'ammoniaque (Caillot, 57; Hunterberger, 480).

Exemples :

$C^{34}H^{19}AzO^6$. HCl; 4(HgCl)...	chloromercurate de morphine.
$C^{20}H^{12}AzO^2$, HCl; HgCl......	chloromercurate de quinine.

2° Avec les iodhydrates d'alcaloïdes (Caillot, 57);

3° Avec l'hydrogène phosphoré = PHg^3, 3(HgCl), 3HO (H. Rose, 63);

4° Avec l'hydrogène arsénié = $AsHg^2$; 3(HgCl) (H. Rose, 136). Par sublimation de ce composé, on obtient HgAs, HgCl;

5° Avec le bichrômate de potasse : Ko $(CrO^3)^2$, HgCl (Millon, 81);

6° Avec le bichrômate d'ammoniaque $=(CrO^3)^2$, AzH^3, HgCl (Darby, 473);

7° Avec le chrômate de potasse $= CrO^3$, KO, 2 HgCl) (Darby, 473);

8° Avec l'acétate neutre de cuivre $=(CuO)^2, C^4H^3O^3$, 2 (HgCl) (Wœhler, 460);

9° Avec le sulfite d'ammoniaque $= (AzH^4O, SO^2)^2$, HgCl (Péan de Saint-Gilles, 599);

10° Avec les sulfures de méthyle et d'éthyle : C^2H^3S, HgCl et C^4H^5S, HgCl (Loir, 489);

11° Avec le sulfure d'allyle : 2 (HgCl), AllCl; 2 (HgS), AllS (Wertheim (459);

12° Avec l'éthylsulfure de mercure (Dabus, 226 *ter*);

13° Avec l'urée : $C^2H^4Az^2O^2$, 2 (HgCl) (Werther, 463).

Le bichlorure de mercure en solution alcoolique donne par la potasse un composé détonant qui paraît renfermer les éléments de l'alcool (Sobrero et Selmi, 483). — Il transforme les iodures d'alcools et certains iodures organiques en chlorures correspondants (Schlagdenhauffen, 497, 517). Avec le zinc éthyle, il a fourni le mercuréthyle : $C^4H^5Zn + HgCl = C^4H^5Hg + ZnCl$ (Buckton, 99). — Il décolore l'iodure d'amidon en formant du chlorure d'iode (Brugnatelli, 36). Le chlorure mercurique est entièrement réduit par les formiates (H. Rose, 515).

Un très grand nombre de matières organiques complexes, comme elles le sont dans les préparations médicinales, le réduisent également. — Des recherches très-étendues ont été faites à ce sujet. Dès 1803, l'honorable M. Boullay, le doyen des pharmaciens de Paris, pouvait conclure de ses expériences que le sublimé est décomposé et amené à l'état de mercure doux par la lumière et par un grand nombre de corps (Sirop de Cuisinier, Extraits, etc.), d'autant plus que la température est plus élevée (13).

En 1811, Henry père publiait une série d'observations analogues et démontrait de nouveau que le sublimé était ramené à l'état de mercure doux, et même plus tard à l'état de mercure métallique, par les matières végétales, surtout par les matières extractives (Robs, Décoctions, Extraits, etc.) (361). Ensuite, à la réduction de HgCl par le café au lait (Mollier, 364), par l'opium (Caillot, 422), vinrent se joindre encore tous les faits du même genre recueillis par Pagenstacher (431 *bis*). Seulement, ce praticien divisa en trois groupes les substances dont il avait essayé l'action sur le sublimé : 1° celles qui n'agissent pas (sucre, gomme, mucilage, etc.); 2° celles qui le réduisent lentement (racines de douce-amère, réglisse, salsepareille, etc); 3° celles qui le décomposent immédiatement (quinquina, opium).

En 1845, M. Lepage (de Gisors) revint sur quelques-unes de ces expé-

riences. Ainsi que l'avait observé M. Boullay quarante-deux ans auparavant (382), il reconnut la réduction de HgCl par le sirop de Cuisinier, tandis que le sirop de sucre pur restait sans effet. C'est ce qu'avait déjà constaté M. Mialhe relativement au sucre pur, contradictoirement à ce que Vogel avait dit autrefois (369). Mais M. Lepage fit remarquer de plus que le cyanure de mercure et l'iodhydrargyrate de potasse restaient inaltérés là où le sublimé éprouvait au contraire une transformation complète (462).

D'un autre côté, en 1813, Orfila avait fait connaître l'action que l'albumine exerce sur le chlorure mercurique qu'elle précipite de ses dissolutions; aussi avait-il proposé le blanc d'œuf comme antidote du sublimé. Orfila croyait que ce précipité était constitué par du calomel uni à l'albumine. En 1822, le docteur Chantourelle considéra cette combinaison comme formée d albumine et de sublimé (570). En 1837, Lassaigne ayant repris cette étude, isola le précipité, examina l'action que les réactifs exerçaient sur lui et en détermina enfin la composition (62 *bis*). Ce chimiste arriva aux mêmes conclusions que le docteur Chantourelle, et admit, dans cet albuminate, l'existence du bichlorure de mercure.—Si d'autres y ont vu une combinaison d'albumine et d'oxyde de mercure, c'est que sublimé, calomel, oxyde de mercure, tous peuvent s'y rencontrer successivement, suivant l'époque à laquelle on analyse cette matière et suivant qu'elle a subi un lavage plus ou moins prolongé (Malaguti, 557).

Dans tous les cas, cet albuminate étant soluble dans un excès de la matière protéique, ce qu'on doit sans doute attribuer à la petite quantité d'alcali que contient celle-ci, pouvant également se dissoudre dans les chlorures alcalins, l'efficacité du contre-poison préconisé par Orfila devient douteuse. En effet, d'après M. Mialhe, le sublimé combiné à l'albumine ou au gluten, que Taddéi proposa comme contre-poison des mercuriaux (380), ou à toute autre matière albuminoïde quelconque, ne saurait résister, dans les profondeurs de l'organisme, à l'action dissolvante des chlorures alcalins; car ceux-ci attaquent bientôt ces combinaisons protéiques insolubles pour en enlever le mercure à l'état de *chloromercurates alcalins*, jouissant par eux-mêmes d'une grande solubilité et d'une grande inaltérabilité (577).

Il résulte donc de toutes ces observations que le bichlorure de mercure est un médicament auquel on ne saurait associer, au hasard, toute espèce de substance végétale, sans avoir à craindre sa réduction immédiate, partielle ou totale.

Telle n'est pas, cependant, l'opinion de M. Mialhe. Ce savant distingué

pense : « 1° que les matières extractives proprement dites, tout comme les substances albuminoïdes, n'exercent ordinairement aucune action réductrice sur le bichlorure de mercure; 2° que lorsque ces matières possèdent cette action décomposante, elle leur est communiquée par les acides glucique, mélassique, ulmique, formique, etc., tous composés d'une action réductrice plus ou moins énergique, et qui résultent de la réaction mutuelle d'une base alcaline et d'une substance glycosique, existant simultanément dans ces matières. » (578).....

..... « Le sublimé ne doit donc jamais être associé à des matières qui renferment à la fois et du sucre, et, à plus forte raison, du glycose ou des substances pouvant en produire et des alcalis; mais il peut être prescrit avantageusement avec du lait, de l'albumine, du gluten, et même avec certaines matières extractives; médication dont l'utilité a été constatée par la pratique médicale bien avant que la théorie eût montré qu'elle était rationnelle (579). »

Dès 1840 Soubeiran était lui-même arrivé à ces dernières conclusions.

Nous avons dû insister quelque peu sur cette partie de l'histoire du bichlorure de mercure, à cause de l'importance des considérations qu'elle fait naître au point de vue des applications thérapeutiques.

Composition. — Le bichlorure de mercure est composé de :

Mercure. ...	73 32	100	= Hg
Chlore......	26,18	35,5	= Cl

Préparation. — Ce composé ne se rencontre pas à l'état naturel. Nous avons indiqué précédemment les divers procédés qui avaient été mis autrefois en pratique pour le préparer. Aujourd'hui, on l'obtient :

1° En faisant réagir l'un sur l'autre et à parties égales le sulf te mercurique et le sel marin, tous deux bien desséchés. Après les avoir réduits en poudre, on en fait un mélange intime dont on remplit à moitié des matras à fond plat. On enterre un peu la partie inférieure de ceux-ci dans un bain de sable, et l'on chauffe d'abord lentement pour chasser un reste d'humidité, puis graduellement jusqu'au rouge sombre Le chlorure mercurique formé se sublime dans le dôme du matras, tandis que le sulfate de soude, produit secondaire de la réaction, reste au fond de ce vase. Après que cette réaction est épuisée, on recouvre momentanément le dôme de sable chaud pour donner de la cohésion au pain de sublimé ; mais on évite avec soin d'élever la température jusqu'à la fusion du sel mercuriel, ce qui le ferait couler dans le sulfate de

soude. — Après complet refroidissement, on brise le vase pour en extraire le bichlorure de mercure.

Pendant la sublimation qui doit être faite sous une cheminée à fort tirage, on place un godet sur le col du matras, pour empêcher les vapeurs mercurielles de se répandre au loin. Si ce col venait à s'obstruer, il faudrait le dégorger à l'aide d'une baguette.

On a préconisé, pour cette préparation, l'addition du peroxyde de manganèse. Voici dans quel but : le sulfate mercuriel pouvant n'être qu'en partie peroxydé, le sulfate mercureux qu'il contiendrait alors fournirait nécessairement du calomel. Mais le peroxyde de manganèse, en abandonnant assez d'oxygène au sulfate mercureux pour le convertir en sulfate mercurique, rendrait par là impossible la formation du protochlorure de mercure (Codex de 1837, 172).

M. Guibourt a combattu cet usage avec juste raison ; car, si le sulfate mercurique est exempt de sel protoxydé, ce à quoi on arrive facilement, l'addition du bioxyde manganique devient inutile ; s'il contient au contraire du sulfate mercureux, ce bioxyde ne saurait lui céder de l'oxygène sans produire un excès d'oxyde mercurique, lequel ne trouvant pas d'acide pour sa saturation, se décomposerait alors en mercure métallique. Or la présence de ce métal dans une atmosphère de sublimé corrosif serait plutôt capable d'engendrer du calomel que de s'opposer à sa formation. On doit donc renoncer à cette addition inutile. Le mieux est de s'assurer par les réactifs que le sulfate mercuriel est bien exempt de protoxyde (268).

2° En faisant tomber du mercure en pluie fine dans une chambre où arrive constamment un excès de gaz chlore, il y a combinaison immédiate entre les deux éléments. C'est là le procédé qu'on suit maintenant en Angleterre pour fabriquer HgCl (Thomson, 440).

3° On a proposé de l'obtenir en saturant le calomel de tout le chlore qu'il peut absorber (Walter, 586).

4° Enfin, on pourrait le préparer avantageusement en traitant le mercure par l'eau régale (Alex. Baudrimont, 107).

Altérations. Falsifications. — Le sublimé peut contenir quelquefois du calomel ou avoir été additionné de sel ammoniac. En traitant le produit par l'éther qui dissout HgCl, on retrouve alors un résidu insoluble qu'on saura facilement reconnaître (Chevallier, 163).

Action sur l'économie. Usages. — « Le bichlorure de mercure est un des

poisons les plus irritants du règne organique (Orfila, 592). » Ses applications sont dangereuses tant à l'intérieur qu'à l'extérieur. Employé surtout contre les maladies syphilitiques, on l'administre soit seul, soit associé à diverses substances; mais ces associations sont plus ou moins heureuses puisqu'elles peuvent quelquefois modifier le sublimé dans sa composition. Cependant, ainsi qu'on l'a vu plus haut, toutes n'agissent pas sur lui avec la même intensité. Aussi Soubeiran et M. Le Canu ont-ils séparé en deux groupes les médicaments dont il est la base (649, 537). On a donc : 1° les préparations qui contiennent le bichlorure de mercure sans altération, comme la *liqueur de Van-Swieten* (sublimé, 1; alcool rectifié, 100; eau distillée, 900), le collyre, l'injection, la lotion, le gargarisme de sublimé, l'*eau rouge d'Alibert*, la *pommade de Cirillo*, les trochisques escarrotiques, ceux de minium, etc.; 2° les préparations dans lesquelles HgCl éprouve plus ou moins de changements : telles sont la *liqueur normale mercurielle de Mialhe*, les pilules de sublimé corrosif au gluten, les *pilules majeures d'Hoffmann*, les *pilules de Dupuytren*, les gâteaux mercuriels, etc. (570). Je ne crois pas qu'on puisse ranger dans cette deuxième catégorie la *liqueur mercurielle normale* de M. Mialhe, car le sublimé y est sous un état bien déterminé : le sel ammoniac en a fait du sel Allembroth soluble, c'est à dire du chloromercurate d'ammonium.

D'après tout ce qui a été dit précédemment, je pense comme M. le professeur Le Canu que « l'association des sels mercuriels à des matières organiques exige, de la part du médecin, une grande circonspection (538). J'ajouterai même qu'on devrait renoncer totalement, dans la pratique médicale, à tout médicament composé dans lequel un principe actif bien défini est dénaturé de telle sorte qu'il ne soit plus possible d'affirmer sous quel état il s'y trouve. C'est pourquoi je dois reconnaître ici tout ce qu'ont de *rationnel* les formules *rationnelles* proposées par M. Mialhe pour l'emploi des mercuriaux et en particulier du bichlorure de mercure (579 *bis*) Puisqu'il est constant qu'un certain nombre de substances, et surtout le glucose, peuvent réagir sur ce composé; puisqu'il est reconnu qu'il prend une grande stabilité lorsqu'il passe à l'état de *chloromercurate alcalin*, il est parfaitement raisonnable et juste de l'associer à des chlorures solubles (sel marin ou sel ammoniac) qui s'opposent à l'action ultérieure des agents de réduction. Au point de vue pharmaceutique comme au point de vue médical, j'adopte complétement cette manière de formuler.

Le sublimé corrosif est un antiseptique des plus puissants, très-employé pour la conservation des pièces anatomiques; il rend les substances organiques imputrescibles et inattaquables. Il prévient la pourriture du bois (Ké-

raudin, 306). « M. Baldacconi s'est servi du sel Allembroth pour la conservation des tissus animaux mous et gélatineux (243). »

CHLOROMERCURATE DE MORPHINE $C^{34}H^{19}AzO^6$, HCl, 4(HgCl).

Ce sel a été analysé par M. Hunterberger (480). On le prépare en mélangeant des solutions aqueuses de chlorure mercurique et de chlorhydrate de morphine. Le précipité blanc formé est redissous à l'aide de l'ébullition; par le refroidissement, on obtient des cristaux qui seront très-beaux si la liqueur a été acidulée par l'acide chlorhydrique. Ce composé est peu soluble dans l'eau froide et très-soluble dans l'alcool. Il a été employé pour calmer les douleurs ostéocopes (632).

CHLOROMERCURATE DE QUININE $C^{20}H^{12}AzO^2$, HCl, HgCl (480).

Obtenu en précipitant une solution de sublimé par du chlorhydrate de quinine dissous. Le précipité peut être redissous dans l'alcool bouillant pour le faire cristalliser. Employé dans quelques maladies rebelles de la peau (632).

OXYCHLORURES DE MERCURE.

Chloromercurates mercuriques — Les oxychlorures de mercure forment une classe de composés très-nombreux et très-intéressants, mais qui, jusqu'à présent, n'ont reçu aucune application thérapeutique. Malgré cela, ils seraient si curieux et si remarquables d'après les propriétés et d'après les modes de formation qu'on leur accorde que je n'ai pas cru devoir les passer entièrement sous silence. Je résumerai leur histoire en quelques mots.

Dans les travaux considérables qui furent entrepris sur le sublimé corrosif, la formation des oxychlorures de mercure dut se présenter souvent; aussi attribue-t-on la connaissance de la première de ces combinaisons à Bayen. Après lui, Van Mons (11), Parmentier (14) paraissent avoir entrevu l'un de ces corps. Dans son mémoire sur l'acide prussique, Gay-Lussac en signala l'existence (31); mais c'est surtout M. Guibourt qui détermina la nature chimique de la substance que l'on obtenait à l'aide du sublimé et d'un carbonate alcalin (251) (*). Grouvelle revint sur ce sujet auquel Soubeiran consacra quelques recherches (414). Ce savant tant regretté obtint plusieurs de ces composés,

(*) C'est à cette occasion que M. Guibourt combattit la théorie des hydrochlorates pour faire prévaloir celle des chlorures (1816).

dont l'un offrit à l'analyse la formule HgCl,3(HgO). Plus tard, Thaulow constata qu'en traitant l'oxyde rouge de mercure par l'hydrate de chlore, on engendrait un composé noir, cristallin, de la formule HgCl, 2(HgO) (638). D'après lui, ce composé prend également naissance en chauffant à sec le chlorure et l'oxyde. Bientôt après, M. Roucher annonça l'existence d'un autre oxychlorure HgO,2(HgCl), obtenu en abandonnant une solution de sublimé sur de l'oxyde mercurique (641). C'est alors que M. Millon publia, dans ses belles *Recherches sur le mercure*, la découverte d'une série de ces chloroxydes dont le nombre, y compris les anciens, s'éleva jusqu'à dix (80). Mais là n'était pas le dernier mot de la question, et, un peu plus tard, M. Roucher fit enfin connaître les résultats nouveaux qu'il recueillit de l'étude de ces corps (91).

Il est impossible de traduire en quelques mots ces travaux successifs. Je me contenterai de présenter ici le résumé que M. Roucher a fait lui-même de son mémoire. Je copie :

« L'*acide chloromercurique* peut se combiner avec le bioxyde de mercure en six proportions différentes que présentent ces deux corps unis dans les rapports suivants : :: $\frac{1}{2}$: 2 : 3 : 4 : 5 : 6.

« La combinaison de ces équivalents égaux n'a pas encore été produite.

« Dans chacun de ces composés à proportions variées, l'oxyde de mercure peut exister sous la modification rouge ou la modification jaune.

« Enfin le même corps peut, indépendamment de ces deux circonstances fondamentales, affecter quelquefois plusieurs états isomériques. Que l'on ne s'étonne point alors du grand nombre de corps nés de l'union des deux substances dont il est question. Ce nombre aujourd'hui s'élève à quinze, et il n'est probablement pas arrivé à sa dernière limite. Quoi qu'il en soit, il est facile de reconnaître qu'ils constituent déjà deux séries distinctes renfermant, l'une les chloromercurates à base d'oxyde rouge, l'autre ceux à base d'oxyde jaune, comme le montre le tableau suivant. »

Chloromercurates à base d'oxyde rouge.

1° HgCl, 2(HgO). *Chloromercurate bimercurique à paillettes noires.* Formé par l'ébullition prolongée de bioxyde de mercure en présence de bichlorure en excès, ou dans la précipation par le bicarbonate de potasse sous l'influence du frottement.

2° HgCl, 4(HgO), *Chloromercurate quadrimercurique à paillettes brun foncé*

Produit par l'ébullition des eaux mères du bichlorure de mercure traité par le bicarbonate ou le carbonate neutre.

3° HgCl, 4(HgO). *Chloromercurate quadrimercurique noir, presque amorphe.* Formé par l'action à froid du bichlorure de mercure sur l'oxyde de mercure rouge, sous l'influence du frottement.

4° HgCl, 5(HgO). *Chloromercurate quintimercurique en aiguilles brun noirâtre.* Produit par l'action lente du bichlorure de mercure sur l'oxyde rouge en excès ou à froid.

5° HgCl, 6(HgO). *Chloromercurate sémercurique à paillettes brun foncé.* Produit par l'oxyde rouge en excès en présence du sublimé à froid.

6° HgCl, 6(HgO), HO. *Chloromercurate sémercurique hydraté.* Produit par l'oxyde rouge en grand excès en présence du sublimé suffisamment renouvelé à froid.

Chloromercurates à base d'oxyde jaune.

7° 2(HgCl), HgO. *Bichloromercurate mercurique blanc jaunâtre.* Formé par voie de dissolution, soit à froid, soit à chaud, au sein d'une dissolution de bichlorure.

8° HgCl, 2(HgO). *Chloromercurate bimercurique rouge brique clair.* Précipité d'une solution de bichlorure par le bicarbonate de potasse.

9° HgCl, 2(HgO). *Chloromercurate rouge vif, pourpre ou violet.* Précipité de 1 volume de solution de bicarbonate alcalin par 3 à 4 volumes de solution de sublimé.

10° HgCl, 3(HgO). *Chloromercurate trimercurique rouge brique.* Précipité du bichlorure en excès et bouillant par le carbonate de potasse.

11° HgCl, 3(HgO) *Chloromercurate trimercurique à paillettes brun clair.* Précipité de 1 volume de dissolution mercurielle par 1 volume de dissolution de bicarbonate.

12° HgCl, 3(HgO). *Chloromercurate trimercurique amorphe.* Produit par l'oxyde jaune et le bichlorure, à froid.

13° HgCl, 4(HgO). *Chloromercurate quadrimercurique à paillettes brun doré.* Formé par voie de dissolution et déposé par refroidissement des eaux où ont bouilli les chloromercurates bi, tri, quadri et sémercuriques.

14° HgCl, 4(HgO). *Chloromercurate quadrimercurique d'aspect variable, amorphe.* Formé par l'épuisement du chloromercurate bi et trimercurique par l'eau bouillante.

15° HgCl, 6(HgO). *Chloromercurate sémercurique amorphe.* Produit par le bioxyde jaune en excès, en présence du bichlorure à froid.

Tels sont les résultats singuliers fournis par cette longue étude, résultats qui ont permis à M. Roucher de terminer son travail par cette remarquable proposition :

« Un corps dissous est dans un état moléculaire autre que le même corps cristallisé, et très-probablement l'état moléculaire change avec la nature du dissolvant. »

Les oxychlorures de mercure contenant le sublimé corrosif sous une forme qui ne lui permet qu'une solubilité lente et graduelle, mériteraient peut-être d'attirer l'attention des thérapeutistes, en s'adressant à ceux de ces corps dont la composition est invariable et certaine.

BROMURES DE MERCURE.

On connaît deux bromures de mercure correspondant aux deux chlorures. Ils ont été découverts en 1826 par M. Balard (48). Ils sont peu usités.

PROTOBROMURE DE MERCURE Hg^2Br.

Bromure mercureux. C'est une poudre blanche, dense, altérable à la lumière, fusible, volatile sans décomposition en devenant momentanément jaune, insoluble dans l'eau, offrant enfin les plus grandes analogies avec le calomel.

Ce composé noircit par l'ammoniaque qui le transforme en $(Hg^2Br)^2, AzH^3$ (Rammelsberg, 141). Il se combine directement au bromure de strontium; il en résulte un produit cristallisé qui est $(Hg^2Br)^2, SrBr$ (596).

On obtient le protobromure de mercure en précipitant l'azotate mercureux dissous par le bromure de potassium (Henry, 407).

BIBROMURE DE MERCURE HgBr.

Bromure mercurique. Ce corps est en lamelles blanches, satinées. Il est fusible, volatil, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Sa dissolution n'est pas précipitée par le chrômate neutre de potasse, ce qui le distingue du sublimé corrosif (Berthemot, 596). Il s'unit à l'oxyde mercurique pour former un oxybromure $HgBr, 3(HgO)$ (Rammelsberg, 141). Avec le gaz ammoniac, il donne $(HgBr)^2, AzH^3$ (*id.*, 141). L'ammoniaque dissoute produit avec lui des composés correspondants à ceux du bichlorure de mercure (*id.*, 141) Il se comporte aussi comme ce dernier en présence des gaz HS, PH^3 et AzH^3 (H. Rose, 63). Enfin il se combine à un grand nombre de bromures métalliques pour

constituer des *bromomercurates* comparables en tous points aux chloromercurates correspondants (Caillot, 401; Groves, 511). Il contracte une combinaison avec l'éther $=HgBr, 3(C^4H^5O)$ (Nicklès, 523).

On obtient le bromure mercurique : 1° en attaquant directement le métal par le brôme; 2° en traitant le protobromure par du brôme et de l'eau (196); 3° en décomposant à sec du sulfate mercurique par du bromure de potassium (Henry, 407). On le sublime ou on le fait cristalliser par dissolution. Il est très-actif. On l'emploie rarement.

IODURES DE MERCURE.

Ils ont été découverts par Gay-Lussac (26) et étudiés successivement par Collin (29), Polydore Boullay (50), Caillot (57). Berthemot (400), etc.

On a annoncé l'existence de quatre iodures de mercure : un *protoïodure* Hg^2I; un *biiodure* HgI; un *triiodure* Hg^2I^3, et un *iodure intermédiaire* ou *sesqui-iodure* Hg^4I^3. Les deux derniers laissent quelque doute comme espèces chimiques; quant aux deux premiers, ils présentent un dimorphisme remarquable. Le biiodure de mercure joue le rôle d'un acide vis-à-vis des autres iodures métalliques.

PROTOÏODURE DE MERCURE Hg^2I.

Iodure mercureux; iodure vert de mercure. Il est solide, pulvérulent, vert olive ou vert jaunâtre, sans odeur, sans saveur. Sa densité est de 7 5. Sa chaleur spécifique $=0{,}03949$. Une chaleur brusque le fond et le volatilise en un sublimé rouge à chaud, mais qui reprend sa couleur verdâtre après un certain temps. Une chaleur plus lente le décompose en biiodure et en mercure métallique (Berzélius). La lumière le noircit en le décomposant. Une simple agitation dans le flacon où il est contenu paraît le ramener à son premier état. D'après M. Artus, la lumière n'agirait sur lui qu'en présence de l'humidité; il se ferait de l'oxyde de mercure et de l'acide iodhydrique (427).

Le protoïodure de mercure est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Le chlore en excès l'attaque et le décompose (Selmi, 582). L'iode le transforme en biiodure.

Il est attaqué à chaud par l'acide azotique qui le change en un composé $AzO^5, HgO, 2(HgI)$ (Schlesinger, 581; Souville, 434). Avec l'acide sulfurique concentré et bouillant, il dégage de l'acide sulfureux et abandonne le produit SO^3, HgO, HgI (Souville, 434). Il est aussi décomposé par l'acide chlorhydrique.

Il absorbe à froid le gaz ammoniac qui le noircit; il l'abandonne ensuite complétement. L'ammoniaque dissoute le change à chaud en mercure et en biiodure qui se combiné à l'alcali : $= 2(HgI)A_2H^3$ (Rammelsberg, 637).

Une solution d'iodure de potassium le décompose promptement en mercure et en biiodure qui se combine à l'iodure potassique (Labouré, 454).

État naturel — M. Del Rio l'a rencontré en très-petites quantités dans quelques minerais mercurifères du Mexique (212).

Composition. — Il a été analysé par Collin (29) :

Mercure.......	61,18	$200 = Hg^2$
Iode...........	38,82	$127 = I.$

Préparation. — Des procédés assez nombreux ont été indiqués pour l'obtention de ce corps. Préparé d'abord par simple trituration du mercure avec l'iode (Collin, 29; Berthemot), M. Henry l'obtint par double décomposition entre l'azotate mercureux et l'iodure potassique (378, 398). M. Dublanc propose la trituration du mercure avec son équivalent de biiodure (477). Il fit remarquer, ce qui est assez étrange, mais très-vrai, que 1 équivalent d'iode mis avec 2 équivalents de mercure au sein de l'alcool, ne pouvait produire que du biiodure rouge, malgré l'excès de métal; mais, en soumettant le mélange restant à la trituration, on forme alors du protoïodure. Enfin, on peut encore l'obtenir en faisant réagir exactement 1 équivalent d'iodure de potassium sur 1 équivalent de calomel (Dumas).

Le procédé de M. Henry a été critiqué parce qu'il ne donne pas un produit bien pur. En effet, l'azotate mercureux ne pouvant se dissoudre dans l'eau seule, on est obligé de lui ajouter de l'acide azotique pour le maintenir en dissolution. Si l'on verse celle-ci dans l'iodure de potassium, l'iodure mercureux qui prend naissance est décomposé de suite par l'iodure alcalin en mercure et en HgI. Verse-t-on au contraire l'iodure dans l'azotate, alors l'acide de celui-ci met de l'iode en liberté; cet iode s'ajoute au précipité d'iodure mercureux qui se forme en même temps, et qui devient par là un iodure jaune sesquibasique. De plus, il se dépose toujours un peu de sous-azotate mercureux qui se joint au précipité d'iodure.

Fait-on usage de l'acétate mercureux comme le voulait Polyd. Boullay, on doit nécessairement porter ce sel à l'ébullition puisqu'il est à peine soluble dans l'eau froide; mais alors on le décompose en acétate mercurique avec lequel KI produira HgI.

La macération d'un équivalent de calomel dans la solution d'un équivalent

d'iodure de potassium conduit peut-être à de bons résultats; mais il est si simple de triturer 1 équivalent d'iode avec 2 équivalents de mercure qu'on doit adopter ce procédé de préférence à tout autre (Berthemot, 407); seulement il faut remarquer qu'on doit éviter la trituration de ces deux corps à sec, parce qu'une projection dangereuse peut résulter de la brusque réaction qui s'établit entre eux. On tempère celle-ci par l'addition d'un peu d'alcool pour mouiller le mélange, ce qui facilite en même temps la division de l'iode et, par conséquent, son action sur le métal. La masse devient d'abord rouge parce qu'il y a formation de biiodure, mais en ajoutant de l'alcool de moment en moment, la trituration détermine, achève la combinaison. La poudre est alors d'un beau vert olive (407). Lorsqu'elle reste jaune, c'est qu'on a employé trop peu de mercure ou qu'on n'a pas assez prolongé la trituration (*).

M. Mialhe ayant constaté dans cette préparation l'existence d'une certaine quantité d'iodure mercurique, a conseillé de l'en débarrasser en la lavant à l'alcool bouillant qui enlève HgI. On conçoit l'utilité d'une pareille mesure lorsqu'on sait combien le biiodure est actif comparativement au protoïodure de mercure (448).

Après sa préparation, ce corps doit être séché à l'étuve, puis introduit dans des flacons en verre noir pour le préserver de l'action de la lumière.

Usages. — Il est employé en médecine contre les maladies syphilitiques et les scrofules. On en fait des pilules, une pommade, etc. Il est incompatible dans les préparations pharmaceutiques avec les iodures alcalins qui le décomposent en biiodure dont l'activité est redoutable.

BIIODURE DE MERCURE HgI.

Iodure mercurique. Deutoïodure de mercure. Iodure rouge de mercure.

Propriétés. — Il est solide, d'un rouge des plus vifs, sans odeur, peu sapide d'abord, mais développant graduellement la saveur mercurielle. Ce corps est dimorphe et se présente sous les deux modifications *jaune* et *rouge*. Sa densité varie de 6,311 à 6,334 (P. Boullay, 50). Sa chaleur spécifique = 0,04197 (64). Lorsqu'on le chauffe il jaunit d'abord, fond ensuite, puis se volatilise et se condense en beaux cristaux jaunes qui sont des prismes droits rhomboïdaux. Par

(*) M. Mialhe avait admis un *protoïodure basique* renfermant 8 p. 100 de mercure de plus qu'il n'en est besoin pour la composition de Hg^2I. Nous ne saurions admettre l'existence d'un pareil composé; ce doit être un simple mélange (448).

l'action du temps, ces cristaux jaunes redeviennent rouges, mais en changeant de forme, de système cristallin, et pendant cette transformation, ils s'élèvent d'eux-mêmes en octaèdres à base carrée (Mitscherlich, 46). C'est du reste la forme qu'affecte toujours l'iodure, modification rouge, lorsqu'il est obtenu par voie de dissolution, soit dans l'iodure de potassium, soit dans le sel marin (46).

Le retour de l'iodure jaune à la couleur rouge a lieu avec une extrême facilité; il suffit, non-seulement de broyer un cristal jaune, mais même de le piquer en un point quelconque de sa surface pour qu'il redevienne rouge dans toute son étendue. La coloration se propage dans le sens du clivage, ce qu'on aperçoit très-bien au microscope (Warington, 66). Pendant cette transformation il y a émission de chaleur (Weber, 98).

Une chose éminemment remarquable, c'est que ces deux modifications jaune et rouge peuvent donner des vapeurs au-dessous de leur point de fusion, vapeurs qui se condensent en cristaux caractéristiques de chacune d'elles (Frankenheim, 127). La vapeur de l'iodure mercurique partagerait donc le dimorphisme de ce composé à l'état solide (102), ce qui serait excessivement remarquable.

L'iodure rouge n'est pas sensiblement influencé par la lumière diffuse. D'après M. Hunt, il serait altéré seulement par les rayons bleus et rouges (556).

Ce corps est peu soluble dans l'eau froide qui en prend $\frac{1}{150}$ de son poids. Il l'est un peu plus dans l'alcool ainsi que dans l'éther; la glycérine en retient $\frac{1}{340}$ (Cap et Garot, 490). Il l'est davantage dans l'acide iodhydrique et dans l'iodure potassique. Sa solution alcoolique est incolore. Évaporée brusquement ou traitée par l'eau froide, elle abandonne des cristaux jaunes; une évaporation lente laisse déposer au contraire des cristaux rouges (Selmi, 151; Schiff, 519). Il résulterait de là que la dissolution apporte à la modification jaune une stabilité que celle-ci n'a pas à l'état solide.

Le biiodure de mercure résiste assez énergiquement à la décomposition ; le chlore ne le détruit que très-difficilement (Selmi, 582) ; le fer n'en sépare qu'incomplétement l'iode, mais le cuivre le réduit en entier (H. Rose, 617). La chaux vive, qui décompose si bien tous les sels de mercure, le laisse en grande partie intact, même à une température très-élevée. Il n'en est plus ainsi lorsqu'elle agit sur lui de concert avec le cyanure de potassium; alors la mise en liberté du mercure est totale (*idem*, 617).

Le zinc, le fer, le cadmium décomposent sa dissolution sans trop de difficulté ; l'étain, l'antimoine, le bismuth, le cuivre, le plomb et l'argent agissent sur lui beaucoup plus lentement (Berthemot, 400, 405).

L'acide azotique d'une densité de 1,30 dissout la moitié de son poids d'iodure mercurique en l'attaquant un peu à chaud; mais l'acide marquant 1,46 en chasse l'iode à l'ébullition en produisant de l'azotate mercurique. Bientôt après il se dépose une poudre blanche qui serait, dit-on, un triiodure de mercure Hg^2I^3 (Schlésinger, 581). L'acide sulfhydrique transforme HgI en iodosulfure jaune HgI, 2(HgS) (H. Rose, 56).

Les oxydes terreux et leurs carbonates n'ont pas d'action sur lui, mais il est décomposé par la potasse, la soude, la strontiane et la baryte, soit dans l'eau, soit dans l'alcool. La chaux n'agit sur lui qu'en présence de ce dernier véhicule. Il en est de même pour les carbonates alcalins, qui ne le décomposent plus au contact de l'eau (Berthemot, 400, 405).

Il absorbe le gaz ammoniac et se change en une poudre blanche qui est HgI, AzH^3 (Caillot et Corriol, 383). L'ammoniaque dissoute modifie la nature de la combinaison qui devient 2(HgI), AzH^3 (Rammelsberg, 637); si l'on prolonge l'action de cet alcali par une ébullition soutenue, il se dépose alors une poudre brune d'iodure de la base mercurammoniée $=(HgO)^2$, HgI, $HgAzH^2$ (*id.*, 637).

L'iodure mercurique se combine facilement avec les autres iodures métalliques vis-à-vis desquels il joue le rôle d'acide. Polyd. Boullay a obtenu un certain nombre de ces produits par combinaison directe. Les mieux définis sont :

KI $(HgI)^2$, 3HO	NaI, HgI, HO	BaI, HgI
NaI $(HgI)^3$, HO	AzH^4I $(HgI)^2$, 3HO	SrI $(HgI)^2$
NaI $(HgI)^2$, HO	BaI $(HgI)^2$	SrI, HgI (50).

Ce chimiste a également obtenu des combinaisons de l'iodure mercurique avec les chlorures alcalins. On connaît deux composés d'iodure de mercure avec le chlorure correspondant; ce sont : HgI, HgCl jaune et amorphe (Boullay, 50), et HgI, $(HgCl)^2$ incolore et cristallisé (Liebig, 653). M. Caillot a signalé des combinaisons doubles de HgI et d'iodhydrates d'alcaloïdes (57) ; ces combinaisons ont été étudiées plus tard par MM. Nessler (511), Groves (511) et Valser (667). M Loir a pu unir l'iodure mercurique aux sulfures éthylique et méthylique; il a eu C^4H^5S, HgI et C^2H^3S, HgI (510). M. Nessler, en traitant l'iodure rouge de mercure par la potasse et des traces d'ammoniaque, dit avoir obtenu le composé Hg^4AzI, 2Aq (511). Enfin M. Sonnenschein (96), en faisant réagir l'iodure d'éthyle sur le précipité blanc, a donné naissance aux deux composés $(C^4H^5)^4Az$, $(HgI)^7$ et $\left.\begin{matrix}(C^4H^5)^3\\(C^4H^4Hg)\end{matrix}\right\}$ Az, $(HgI)^7$.

Rappelons pour mémoire les deux combinaisons découvertes par M. Souville HgI, AzO^5, HgO et HgI, SO^3HgO (434).

Composition. — Analysé par Collin (29).

Mercure.......	44,07	100 = Hg
Iode...........	55,93	127 = I.

Préparation. — De même que pour l'iodure vert, plusieurs procédés ont été imaginés pour obtenir l'iodure rouge. Collin employait la trituration à équivalents égaux de métal et de métalloïde (29). M. Henry l'a préparé par la double décomposition du bichlorure de mercure par l'iodure de potassium (378, 398). M. Dublanc a proposé de le produire en agitant un mélange d'équivalents égaux de mercure et d'iode au sein de l'alcool : l'iode, d'abord dissous par ce liquide, est ensuite absorbé peu à peu ; de là un dépôt de cristaux de HgI d'un rouge magnifique (477). Berthemot le préparait par trituration directe, avec l'intermédiaire de l'alcool ; il sublimait ensuite le produit pour l'avoir plus beau (417). Aujourd'hui le procédé de Henry est seul usité. On dissout séparément dans de l'eau distillée 100 parties d'iodure de potassium et 80 parties de bichlorure de mercure, puis on verse cette dernière solution dans la première, sans s'arrêter. On obtient ainsi un beau précipité rouge qu'on recueille sur un filtre, qu'on lave avec soin et qu'on sèche à l'abri de la lumière : c'est le biiodure de mercure ; KI + HgCl = KCl + HgI. Cette double décomposition exige quelques explications, au sujet des divers phénomènes qu'elle présente :

1° En versant un peu de bichlorure dans la solution de KI, le précipité qui apparaît d'abord se redissout ensuite avec facilité. C'est qu'il se fait alors de l'iodhydrargyrate de potasse = KI, $(HgI)^2$; or, le précipité ne persistera que lorsqu'on aura dépassé le rapport de un équivalent de KI à un équivalent de HgI (*). Le seul moyen d'éviter une perte de ce dernier à l'état de sel double, c'est d'agir à équivalents égaux, ainsi que cela a été dit. 2° En versant au contraire l'iodure de potassium dans le sublimé, en excès, il se fait un précipité blanc qui se redissout ensuite ; c'est un chloroïodure de mercure $(HgCl)^2$, HgI. Un peu plus d'iodure de potassium fait naître un précipité persistant, blanc jaunâtre, qui est HgCl, HgI. Quant au biiodure, il n'apparaîtra réellement pur qu'en observant la condition d'agir à équivalents égaux.

On voit ici de quelle importance sont les proportions des corps qu'on fait

(*) Le sel KI $(HgI)^2$ n'existe pas dans les liqueurs étendues.

réagir, puisqu'on peut engendrer des composés si différents entre eux en opérant de telle ou telle façon.

Altérations. Falsifications. — Ce beau produit ne doit laisser aucune substance fixe après sa volatilisation par une température suffisamment élevée; de là le moyen de découvrir s'il a été assez lavé ou s'il a été falsifié par du minium, du sulfate de baryte ou du cinabre (165), la chaleur ne chassant ce dernier que bien après le départ du biiodure. Du reste, on peut encore l'essayer par une solution d'iodure de potassium en excès qui doit le dissoudre entièrement s'il est exempt des matières précédentes.

Usages. — En Angleterre, on applique le biiodure de mercure à la teinture du coton. En Allemagne, on l'emploie dans l'aquarelle et la peinture à l'huile; il est préparé spécialement pour cet usage sous le nom de *rouge écarlate.* On avive sa couleur, déjà si magnifique, en le dissolvant dans très-peu d'eau bouillante saturée de sel ammoniac (Heller, 642). En pharmacie, il est employé à l'état de pilules ou de pommade comme tous les autres mercuriaux.

MM. Trousseau et Pidoux pensent qu'il est bien plus actif que le sublimé. M. Mialhe ne partage pas cette opinion, puisque, à poids égaux, le biiodure contient moins de mercure que ce dernier (575).

IODURE JAUNE DE MERCURE $Hg^4I^3 = Hg^2I, 2(HgI)$.

Ce composé a été découvert par P. Boullay, en décomposant une solution d'azotate mercureux par de l'iodure de potassium ioduré (50). Il se produit encore pendant la précipitation d'un mélange des azotates mercureux et mercurique à l'aide d'un léger excès de KI (108). J'ai pu le préparer également par simple trituration à sec des deux iodures de mercure. Est-ce un composé bien défini?

TRIIODURE DE MERCURE Hg^2I^3.

Il a été obtenu, dit-on, en précipitant le sublimé corrosif par l'iodure de potassium saturé d'iode (Rob. Hunt, 431) : le précipité brun pourpre qui prend alors naissance serait Hg^2I^3. Il est très-peu stable; l'air, la chaleur, les dissolvants le décomposent (431). M. Schlésinger pense avoir obtenu un produit de même composition en traitant HgI par l'acide azotique concentré (581).

IODOMERCURATE DE POTASSIUM $(HgI)^2$, KI.

Iodhydrargyrate de potassium, iodure double de mercure et de potassium. —

Ce sel a été découvert par Pol. Boullay (50) (*). Ce chimiste admettait trois sels iodurés de mercure et de potassium. Le premier serait $(HgI)^3$, KI, qu'on obtient en dissolvant l'iodure rouge de mercure dans un excès d'iodure de potassium à l'ébullition. Il n'existerait qu'à chaud; par le refroidissement, il abandonnerait un équivalent de HgI: la dissolution retiendrait alors le deuxième composé $(HgI)^2$, KI. En évaporant doucement les liqueurs, on arrive à faire cristalliser ce dernier sel en belles aiguilles d'un jaune citron, contenant 4,19 pour 100 d'eau.—Lorsqu'on veut les redissoudre dans ce liquide, il y a décomposition et séparation d'un nouvel équivalent de HgI. Dans ces conditions, la liqueur retiendrait donc le troisième composé HgI, KI; mais M. Labouré a fait remarquer autrefois que ce sel ne saurait exister, car en évaporant sa dissolution, on voit réapparaître le sel jaune $(HgI)^2$, KI, tandis que l'excès de KI reste en dissolution (454).

L'existence du composé $(HgI)^3$, KI n'est pas admise non plus par M. Guibourt, parce qu'il a reconnu qu'un équivalent de KI ne dissolvait jamais 3 équivalents de HgI (270). Il faut donc s'en tenir au sel jaune, le seul qui puisse être isolé.

Ce corps étant assez difficile à obtenir pur, on lui préfère pour l'usage médical une simple dissolution de biiodure de mercure dans l'iodure de potassium. De là les pilules et le sirop de Gibert (652 *bis*). — On lui prête une activité des plus grandes comme médicament. — On l'a employé à isoler les alcalis organiques des liqueurs mixtes qui les contiennent (Valser, 667).

IODOMERCURATE DE MORPHINE $C^{34}H^{19}AzO^6$, HI $(HgI)^2$.

Iodure double de mercure et de morphine.—Ce sel, indiqué par Caillot, a été étudié et préconisé par M. Bouchardat qui l'a obtenu en traitant par l'alcool bouillant, parties égales d'iodure mercurique et d'iodhydrate de morphine (664). La liqueur refroidie dépose cette substance en cristaux d'un blanc jaunâtre. On pourrait sans doute l'obtenir plus facilement en précipitant une solution d'un sel de morphine quelconque par l'iodomercurate de potassium. —Il est employé en pilules (631).

CHLOROÏODURE MERCURIQUE.

Iodure de chlorure mercureux, sel de Boutigny. — J'ai déjà signalé l'exis-

(*) M. Guibourt rapporte cette découverte à M. Berthemot, qui la fit en examinant la réaction de l'oxyde de mercure sur les iodures alcalins. Il aurait même analysé ce sel et lui aurait trouvé la composition qu'on lui reconnaît aujourd'hui (269).

tence de deux composés chloroïdiques du mercure, celui de P. Boullay et celui de M. Liebig.

En 1826, Planche et Soubeiran observèrent que la vapeur d'iode colorait le calomel en rouge. En achevant, à l'aide de la trituration, la réaction des deux corps pris à l'état solide, il leur fut facile de reconnaître qu'il en résultait un mélange de bichlorure et de biiodure de mercure, lorsque l'iode et le calomel agissaient l'un sur l'autre à équivalents égaux. Avec un excès de calomel, ils obtenaient une poudre verte contenant du protoïodure Hg^2I (393).

En 1845, M. Récamier imitait le produit de cette réaction en faisant dissoudre le sublimé corrosif dans de l'alcool et y ajoutant de l'iodure rouge de mercure qui s'y dissolvait par ébullition pendant qu'on chassait l'alcool par évaporation (446).

En 1847, M. Boutigny crut reconnaître dans la réaction examinée par Planche et Soubeiran l'existence d'un composé particulier qu'il nomma *iodure de chlorure mercureux*. Il l'obtenait en fondant 2 équivalents de calomel avec 1 équivalent d'iode. Il prépara même un autre produit, le *biiodure de chlorure mercureux*, par fusion des deux corps précédents à équivalents égaux. Ces substances ayant été appliquées avec succès, reçurent le nom de *sels de Boutigny* (324).

Dix ans après, en 1857, M. Perrens publia quelques observations critiques sur ces préparations, démontrant qu'elles n'étaient qu'un mélange que l'alcool dédoublait en bichlorure et en biiodure de mercure, quelquefois avec excès de calomel. Il imagina de les préparer par simple trituration de l'iode avec le calomel, en présence d'un peu d'alcool, ainsi qu'on le fait pour préparer l'iodure mercureux (503). Tous ces résultats étaient également publiés à la même époque par M. Rabot (339).

Dans la même année, M. Gobley crut parfaire cette préparation en reprenant le procédé de M. Boutigny lui-même, mais en faisant précéder la fusion des substances d'une trituration suffisante (505).

En 1858, M. Dannecy conseilla de recourir à la méthode qui consistait à chauffer au bain-marie le calomel délayé dans une teinture d'iode faite en proportions convenables; mais M. Martin Barbet fit remarquer aussitôt que le dépôt n'était alors que de l'iodure mercurique, l'alcool retenant tout le sublimé en dissolution (514).

C'est alors que la Société de pharmacie de Paris (1859) nomma une commission pour faire l'examen de ces soi-disant *iodures de chlorure mercureux*. M. F. Boudet, qui en fut le rapporteur, ne vit dans ces préparations qu'un

mélange, inconstant peut-être, et dont on pouvait régulariser la composition en associant, par trituration à équivalents égaux, le bichlorure et le biiodure de mercure (514). On arrive ainsi à une préparation qui ne laisse aucun doute sur sa nature et qui doit faire abandonner tous les autres moyens proposés; car « la condition essentielle de tout produit chimique destiné à l'usage médical, c'est assurément d'avoir une composition invariable, surtout lorsqu'il s'agit d'un médicament énergique » (514). Pour ma part, je partage entièrement cette manière de voir.

Quoique constitué par un simple mélange, le *sel de Boutigny* n'en donne pas moins de très-bons résultats, lorsqu'on l'applique à combattre la couperose (*acne rosacea*). J'ai constaté moi-même son efficacité vis-à-vis de cette affection plus désagréable que dangereuse. Voici la formule d'une pommade dont je recommande l'usage :

Pr.	Bichlorure de mercure........	0gr,25
	Biiodure de mercure..........	0gr,25
	Axonge benzinée............	100gr,00
	Créosote....................	10 gouttes,

en frictions, matin et soir, sur les parties affectées.

CYANURE DE MERCURE HgCy.

Cyanure mercurique, bicyanure, prussiate de mercure. — Ce sel a été découvert par Schéele (227). Analysé d'abord par Porrett, c'est Gay-Lussac qui en a fait connaître la véritable composition (23, 30). Il a été pour cet illustre savant l'occasion de la découverte du cyanogène.

Propriétés. — Il est solide, blanc, inodore, d'une saveur métallique nauséabonde. Il cristallise en prismes à base carrée quelquefois transparents, souvent opaques et plus ou moins cannelés (de Laprovostaye, 65). Il est très-pesant.

La chaleur le décompose presque uniquement en cyanogène et en mercure, s'il est parfaitement sec; dans le cas contraire elle le noircit. Il se fait alors, outre les deux substances précédentes, de l'acide carbonique, de l'acide cyanhydrique, de l'ammoniaque, en même temps qu'une matière noire nommée *paracyanogène*. La proportion de ce dernier croît avec la température et avec la pression (Gerhardt, 218; Al. Baudrimont, 109).

Le cyanure de mercure est soluble dans l'eau : 100 parties de ce liquide en dissolvent 5,67 à + 15° et 37 parties à + 100°. L'alcool absolu agit à peine sur lui, mais l'alcool ordinaire en prend $\frac{1}{10}$ de son poids à + 15° et trois fois plus à l'ébullition (Dominé, 658).

Dans l'obscurité, le chlore sec n'attaque pas le cyanure de mercure, mais lorsqu'il est humide, il en dégage du chlorure de cyanogène gazeux (Serullas, 51, 53). Il en est de même lorsque le cyanure de mercure est en dissolution dans l'eau (Wœhler). Sous l'influence solaire, l'action du chlore est plus intense; il se fait des chlorures de cyanogène, de mercure et, de plus, un liquide huileux particulier qui a été étudié par M. Bouis (88) et par M. Stenhouse (233). Il y a en même temps production de chlorure d'ammonium, d'acides chlorhydrique, carbonique et d'azote.

Le brôme, l'iode le transforment en bromure et en iodure de cyanogène, avec formation des sels mercuriques correspondants (Serullas, 49, 52, 54; Wackenroder, 125). Le phosphore, lorsqu'il n'explosionne pas avec HgCy, engendre du cyanure de phosphore (Cenedella, 424). Le cyanure de mercure peut être dissous sans décomposition par l'acide azotique. L'acide sulfurique concentré et chaud l'altère en produisant des acides sulfureux et carbonique, ainsi que des sulfates mercurique et ammonique. D'après M. Balmain, lorsqu'on le chauffe avec de l'acide borique anhydre, il se fait un sublimé blanc composé d'azoture de bore uni à du mercure (140).

Les acides chlorhydrique, iodhydrique et sulfhydrique en dégagent de l'acide cyanhydrique. C'est sur cette réaction qu'est fondée la préparation de l'acide cyanhydrique anhydre. La potasse le dissout sans l'altérer. Par son ébullition avec l'oxyde de mercure, il se transforme en un oxycyanure = HgCy, 3(HgO) (Kane, 129). A froid les deux corps réagissent en donnant HgCy, HgO (Johnston, 129).

Le cyanure de mercure se combine à un grand nombre de sels pour constituer des cyanomercurates. Ceux qui ont été fournis par les chlorures sont :

2 (Cy Hg), Cl K + aq (Gmelin).
2 (Cy Hg), Cl Am
Cy Hg, 2 (Cl Am)
2 (Cy Hg) Cl Na
2 (Cy Hg) Cl Ba + 4 aq
2 (Cy Hg) Cl Sr + 6 aq
2 (Cy Hg) Cl Ca + 6 aq
2 (Cy Hg) Cl Ma + 2 aq
} (Brett, 229). (Poggiale, 187).
2 (Cy Hg) Cl Zn + 6 aq
Cy Hg, 2 (Cl Co) + 4 aq
Cy Hg, Cl Ni + 6 aq
2 (Cy Hg) Cl Mn + 3 aq
} (Poggiale, 187).
Cy Hg, Cl Hg (Liebig, Poggiale, 187).

Le chlorure stanneux réduit totalement le cyanure de mercure avec dégagement d'acide cyanhydrique (230).

Avec les bromures on a eu :

2 (Cy Hg), Br K
2 (Cy Hg), Br Na
2 (Cy Hg), Br Ba + 6 aq
2 (Cy Hg), Br Sr + 6 aq
} (Caillot, 416).
2 (Cy Hg), Br Ca + 5 aq (Custer, 230).

Les iodures ont donné :

2 (Cy Hg), I K (Caillot, 416).
2 (Cy Hg), I Na + 4 aq.
2 (Cy Hg), I Ba + 4 aq.
2 (Cy Hg), I Sr + 6 aq (Custer, 230).
2 (Cy Hg), I Ca + 6 aq (Poggiale, 187).

Il s'unit :

Aux cyanures de potassium = CyHg, CyK (Gmelin, Meillet, 445); de sodium, de zinc, de plomb (232).

Au ferrocyanure de potassium (R. Kane) = 3(CyHg), CyFe, 2(CyK) + 4aq (636);

Aux sulfocyanures (Bœckman, 237).

L'azotate d'argent donne, dans les dissolutions de cyanure de mercure, un précipité blanc, soluble à chaud, composé de 2(CyHg), AzO^5, AgO + 4aq (Woehler, 231).

L'azotate mercurique se compose de la même manière.

M. Nylander a opéré la combinaison du cyanure de mercure avec un grand nombre d'autres azotates, dont la formule générale est pour les uns = 2(HgCy), AzO^5, MO+7 aq (fer, manganèse, nickel, cobalt, zinc, cadmium), et pour les autres = 2(HgCy), AzO^5, MO+5 aq (manganèse, cuivre) (612).

L'hyposulfite de potasse a donné à M. Kessler, le composé CyHg, S^2O^2, KO (231). Avec les chromates, il forme : 2(CyHg), CrO^3, KO (Caillot et Podevin, 385; Poggiale, 187); un autre produit = 3(CyHg), 2(CrO^3KO) (Rammelsberg, 231; Darby, 473); puis 2(CyHg), 2(CrO^3)AgO (Darby, 473). Les formiates s'y combinent = CyHg, C^2HAmO^4 (Poggiale, 187); CyHg, C^2HKO^4 (Winckler, 231). Avec l'acétate de soude il forme = CyHg, $C^4H^3NaO^4$ + 7aq (Custer, 230).

Le cyanure de mercure se combine : aux iodures alcaloïdiques (Caillot, 57); au chlorhydrate de strychnine = StHCl, 4(CyHg) (Brandes, 588); à l'essence

d'amandes amères (Prenleloup, 152) ; à l'acétonitrile (Hesse, 610). On connaît un composé détonant $= 4(CyHg), C^2O^8, Hg^2O$ (Saint-Èvre, 92). On sait aussi que le cyanure de mercure fait la double décomposition avec les éthers iodhydriques (Schlagdenhauffen, 606).

En dehors de ces nombreuseses combinaisons, le cyanure de mercure se fait remarquer par la manière spéciale dont il se comporte aux réactifs; il ne possède plus les caractères des cyanures ni des sels de mercure par les alcalis, les carbonates, les iodures, les sels de fer et l'azotate d'argent. Il n'est influencé que par l'acide sulfhydrique qui le noircit et par une lame de cuivre qui y blanchit. Nous avons déjà dit que l'acide chlorhydrique en chassait l'acide cyanhydrique.

Composition. — Porrett y admettait de l'acide prussique et de l'oxyde de mercure. Gay-Lussac y a trouvé :

Mercure......	79,36	100 = Hg
Cyanogène.....	20,61	26 = Cy.

Préparation. — Plusieurs procédés ont été indiqués pour préparer le cyanure de mercure.

1° *Procédé du Codex de* 1837. — On prend 4 parties de bleu de Prusse, 3 parties d'oxyde rouge de mercure, tous deux très-finement pulvérisés, et on les met en ébullition dans une capsule avec 40 parties d'eau jusqu'à ce que la couleur du bleu de Prusse ait fait place à un précipité brun ocracé ; alors on laisse déposer, on filtre la liqueur et l'on fait bouillir de nouveau le résidu avec une nouvelle quantité d'eau. Toutes les liqueurs étant réunies et filtrées, on les évapore jusqu'à cristallisation (174).

$$3\,(FeCy),\ 2\,(Fe^2Cy^3) + 9\,(HgO) = 3\,(FeO) + 2\,(Fe^2O^3) + 9\,(HgCy).$$

Remarque. — Lorsque le bleu de Prusse n'a pas été complétement décomposé, le cyanure de mercure peut entraîner un peu de fer, ce que l'on reconnaît à la couleur jaune des cristaux. On débarrasse ceux-ci de l'élément ferrugineux par l'addition d'un peu d'oxyde de mercure avant la cristallisation des liqueurs. Quant au contraire cet oxyde a été mis en excès, il en résulte un oxycyanure difficilement cristallisable. On doit détruire cet excès d'oxyde soit par l'acide sulfhydrique ajouté jusqu'à légère production d'acide cyanhydrique libre, ce qu'on reconnaît à l'odeur (*Codex*), soit par un petit excès d'acide acétique (Robiquet), soit en le neutralisant par la quantité nécessaire d'acide cyanhydrique. Ensuite on évapore et l'on fait cristalliser.

2° *Procédé de MM. Chevalier et Deleschamps* (299) *attribué plus tard à M. Winckler* (654) *et à M. Bette* (129). — On obtient d'abord tout l'acide cyanhydrique que peut donner à la distillation un mélange de 15 parties de cyanure jaune, 15 parties d'acide sulfurique à 66° et 100 parties d'eau. On délaye 16 parties d'oxyde rouge de mercure dans 90 parties d'eau et l'on y ajoute peu à peu l'acide cyanhydrique obtenu jusqu'à disparition de la poudre rouge, et jusqu'à ce que la liqueur conserve une faible odeur prussique ; on filtre, on évapore et l'on fait cristalliser (299).

Dans ce procédé qui est excellent, on doit éviter de faire réagir un acide prussique trop concentré sur l'oxyde rouge, car dans ce cas, il y aurait projection et même décomposition du cyanure, tant la réaction est vive (Gay-Lussac, 30).

3° *Procédé de M. Liebig* (654) *et de M. Desfosses* (300). — On fait bouillir 2 parties de cyanure jaune et 3 parties de sulfate mercurique dans 15 parties d'eau ; on filtre la liqueur chaude qu'on évapore ensuite jusqu'à cristallisation. M. Dominé a conseillé d'évaporer jusqu'à siccité et de reprendre le résidu par de l'alcool à 90° et bouillant, qui dissout le cyanure de mercure et qui laisse insoluble le cyanure de fer et le sulfate de potasse formés pendant la réaction (654) :

$$2\,[FeCy,\,(KCy)^2] + 6\,(SO^3,\,HgO) = 6\,(HgCy) + 4\,(KO,\,SO^3) + 2\,(FeO\;SO^3).$$

Altérations. — Le cyanure de mercure contient quelquefois du cyanure jaune ferrosopotassique qu'on reconnaît à l'aide d'un sel ferrique. et du sulfate de potasse dont l'acide est indiqué par le chlorure de baryum,

Usages. — Ce sel, excessivement actif et d'un usage dangereux, est peu usité aujourd'hui. Il sert dans les laboratoires à la préparation du cyanogène, de l'acide cyanhydrique et des chlorure, bromure et iodure de cyanogène.

OXYDOCYANURE DE MERCURE.

En faisant digérer 22 parties d'oxyde rouge de mercure dans 100 parties de cyanure mercurique, le tout en présence de l'eau, les deux corps s'unissent en se dissolvant, et l'on obtient l'oxycyanure par évaporation à une température peu élevée (655).

Il est en petits cristaux aciculaires facilement altérables par la chaleur et plus soluble dans l'eau que le cyanure simple. On s'en est servi quelquefois comme médicament.

CYANHYDRARGYRATE D'IODURE DE POTASSIUM HgCy, KI.

Sel de Caillot.— Ce produit, que l'on a employé contre les affections syphilitiques rebelles, s'obtient en dissolvant séparément dans l'eau équivalents égaux de cyanure de mercure et d'iodure de potassium, qu'on mélange ensuite et qu'on évapore pour l'avoir cristallisé. Il est en belles paillettes blanches nacrées, peu solubles dans l'eau et très-solubles dans l'alcool bouillant. Les acides en dégagent de l'iodure rouge de mercure (416, 655).

AZOTATES DE MERCURE.

Il y a des azotates correspondant aux deux oxydes de mercure. Ces sels ont été le sujet d'un grand nombre de travaux importants, mais assez contradictoires pour nous laisser dans l'indécision relativement à la composition de la plupart d'entre eux. Des formules bizarres ont été admises à la suite d'analyses faites cependant par des chimistes habiles. De nouvelles expériences seraient donc nécessaires pour fixer l'opinion sur la valeur des divers composés dont l'existence ne paraît pas suffisamment démontrée.

Les *azotates de mercure* sont connus depuis bien longtemps : Lémery les employait à la préparation des chlorures de mercure; Bergmann, le premier, distingua ces sels l'un de l'autre, quant à leurs degrés d'oxydation (221). Fourcroy admettait l'existence de trois azotates mercureux et d'autant d'azotates mercuriques (221). Grouvelle en 1822 (43), Mitscherlich en 1827 (55), Kane en 1840 (432), Guibourt avant 1841 (271), Lefort en 1845 (461, 465), Millon en 1856 (73), Brooks dans la même année (464), Gerhardt en 1848 (474), Marignac en 1849 (90) et Ditten en 1856 (496) se sont successivement occupés de ces importantes combinaisons. Aujourd'hui les divers traités de chimie et de pharmacie ne sont pas d'accord sur leur nombre et sur leur composition. En faisant le relevé des divers azotates de mercure annoncés jusqu'ici, j'ai pu compter onze azotates mercureux et onze azotates mercuriques, ainsi qu'un azotate intermédiaire. Je vais exposer leurs modes de production en rapportant chacun d'eux aux auteurs de leur découverte. Mais je dois d'abord indiquer rapidement leurs propriétés générales.

Azotates mercureux. — Ils sont solides, cristallisables, blancs ou jaunes, neutres ou basiques, mais jamais acides. La chaleur les décompose en oxyde rouge de mercure et en vapeurs rutilantes, *sans dégagement d'oxygène.* D'après Fourcroy, ils ne tacheraient pas la peau en noir (221). L'eau les dé-

compose en azotate basique insoluble et en acide azotique qui reste dans la liqueur en retenant en dissolution une partie du sel merçuriel. Tous noircissent par les alcalis. Tous sont attaqués par les chlorures alcalins à sec, en donnant un *précipité blanc* de calomel si l'azotate est *neutre*, et un *précipité gris* de calomel et d'oxyde noir de mercure si l'azotate est *basique*.

L'acide azotique bouillant les transforme en azotates mercuriques. Ils donnent avec le platinocyanure de potassium un beau précipité bleu (234).

Ils affectent différentes formes. On les obtient, soit à froid, en présence d'un excès de métal et avec l'acide ordinaire, soit à chaud avec un acide azotique affaibli.

Azotates mercuriques. — Ils sont difficilement cristallisables, blancs, jaunes ou bruns, neutres ou basiques. Ils tachent la peau en brun (Fourcroy, 221). Ils sont décomposés par la chaleur en oxyde rouge de mercure, en acide hypoazotique et en *oxygène*. L'eau les décompose, surtout à l'ébullition, et peut même, d'après M. Guibourt (272), en séparer tout l'acide. Ils précipitent en jaune par les alcalis et ne donnent pas de calomel par les chlorures. Le mercure les ramène à l'état de sels mercureux.

Voici maintenant tous ces azotates en particulier.

AZOTATES MERCUREUX. — I. *Azotate neutre* (AzO^5, Hg^2O, $2HO$). — Ce sel a été obtenu et analysé par Mitscherlich (55), Kane (633), Gerhardt (474) et Marignac (90). Pouvant être préparé facilement, son existence ne laisse aucun doute. Il est en beaux cristaux incolores, dérivant d'un prisme rhomboïdal oblique (Marignac, 90). L'eau froide le décompose en un sel basique blanc et en un liquide acide retenant du mercure en dissolution. L'eau bouillante le transforme en mercure réduit et en un sel mercurique soluble (H. Rose, 138).

L'acide azotique, même étendu, s'oppose à sa précipitation par l'eau. On l'obtient :

1° En mettant 1 partie de mercure en contact avec 1 partie d'acide azotique à 35° dans un matras à fond plat. L'opération est abandonnée à elle-même dans un lieu frais. Après vingt-quatre heures, les cristaux formés sont placés sur un entonnoir en verre; on les lave avec un peu d'acide azotique; on les laisse égoutter, et on les conserve en flacon bien bouché (Codex de 1837, 176).

2° En dissolvant un excès de mercure (2 part.) dans de l'acide azotique froid à 35° (1 part.) : l'acide est ajouté peu à peu. Chaque affusion ne doit être faite qu'après que la première a cessé d'agir. On chauffe ensuite doucement la masse cristalline obtenue : elle fond et se prend, par le refroidissement, en beaux cristaux (Soubeiran, 655).

3° On prend parties égales de mercure et d'acide azotique à 25° qu'on place dans un matras; on favorise la dissolution à l'aide d'une chaleur modérée. On chauffe ensuite de manière à entretenir l'ébullition de la liqueur, jusqu'à ce qu'elle abandonne un peu d'un sédiment jaunâtre; alors on laisse déposer un instant et l'on décante la liqueur dans une capsule où elle cristallise en se refroidissant (Guibourt, 272).

II. *Azotate bibasique, turbith nitreux*, AzO^5, $2(Hg^2O)$, HO (Kane, 633; Gerhardt, 474). — On l'obtient en triturant le sel précédent avec de l'eau froide et à plusieurs reprises, jusqu'à ce qu'on ait obtenu une poudre d'un beau jaune clair. Il faut pour cela décanter les liqueurs après chaque addition d'eau, sans quoi la poudre resterait blanchâtre. L'eau bouillante le décompose en mercure et en azotate mercurique. — Ce même sel se dépose en cristaux grenus, d'un beau jaune citron, dans les solutions d'azotate mercureux conservées pendant longtemps.

III. *Azotate sesquibasique*, $2(AzO^5)$, $3(Hg^2O)$, $3(HO)$ (Mitscherlich, Kane, 635).—Il est en prismes rhomboïdaux très-volumineux. Il se produit lorsqu'on fait digérer pendant longtemps du mercure avec de l'acide azotique faible. M. R. Kane le considère comme formé par la combinaison des deux azotates précédents (635). En effet, $2(AzO^5), 3(Hg^2O), 3(HO) = AzO^5, Hg^2O, 2(HO) + AzO^5, 2(Hg^2O), HO$.

IV. *Azotate sesquibasique monohydraté*, $2(AzO^5)$, $3(Hg^2O)$, HO, obtenu par Gerhardt (673).

V. *Azotate mercureux tribasique*, AzO^5, $3(Hg^2O)$, admis par Gerhardt (474).

VI. *Azotate basique en prismes droits rhomboïdaux*, $3(AzO^5)$, $4(Hg^2O)$, HO, obtenu par M. Marignac (90).

VII. *Autre azotate basique en prismes rhomboïdaux obliques dissymétriques*, $3(AzO^5)$, $5(Hg^2O)$, $2HO$, obtenu par M. Marignac.

VIII. *Azotate neutre hydraté* (Lefort).— Ce sel aurait pour formule: $2(AzO^5)$, $2(Hg^2O)$, $5\frac{1}{2}HO$ (461, 465).

IX. *Azotate neutre hydraté* (Lefort). — Celui-ci aurait la formule : $2(AzO^5)$, $2(Hg^2O)$, HO (461, 465).

X. *Autre azotate de M. Lefort*, $2(AzO^5)$, $3(Hg^2O)$, $2\frac{1}{2}HO$ (*id.*).

XI. *Autre azotate de M. Lefort*, AzO^5, $2(Hg^2O)$, $2(HO)$ (*id.*) (*).

(*) M. Descloiseaux a fait l'étude cristallographique de ces divers nitrates (185).

On doit voir qu'il est difficile d'apprécier à leur juste valeur d'aussi nombreux composés renfermant les mêmes éléments. Cependant, en remarquant que les sels de mercure ont une tendance manifeste à présenter 3 équivalents de base contre 1 équivalent d'acide, on est tenté d'écarter de ces combinaisons toutes celles qui ne satisfont pas à cette observation. Les numéros IV, VI, VII, VIII, IX, X et XI ne pourraient alors être acceptés, et l'on admettrait avec Gerhardt quatre azotates du même type :

1° AzO^5, Hg^2O, 2(HO);
2° Az^5O^5 2(Hg^2O), HO;
3° AzO^5 3(HgO);
4° 2(AzO^5), 3(Hg^2O), 3(HO), (474).

La difficulté de séparer complétement les cristaux d'azotate mercureux de la liqueur acide qui les baigne, un dosage imparfait de l'eau qui s'y trouve, peuvent seuls expliquer l'irrégularité et la bizarrerie de la plupart des formules citées plus haut.

Azotates mercuriques. — I. *Azotate neutre bihydraté* (AzO^5, HgO, 2HO) (Millon). *Deutonitrate acide de mercure liquide du Codex.* — Il se prépare en dissolvant 1 partie de mercure dans 2 parties d'acide azotique à 35°, à l'aide de l'ébullition. En réduisant le tout par évaporation aux 3/4 du poids primitif, on a le *nitrate acide de mercure* des pharmacies (Codex, 177). On l'obtient aussi en dissolvant de l'oxyde rouge de mercure dans de l'acide azotique et évaporant en consistance sirupeuse(Millon, 74): c'est dans cet état qu'il a été analysé.

II. *Azotate neutre demi-hydraté* 2(AzO^5), HO (Millon, 74). On obtient ce nouveau produit en concentrant le sel précédent au moyen d'acide sulfurique à 66°, tous deux placés sous une cloche. Il prend encore naissance lorsqu'on laisse tomber l'azotate sirupeux dans l'acide azotique fumant.

III. *Azotate neutre trihydraté* (AzO^5, HgO, 3HO). Ce sel n'a pas été isolé. R. Kane admet qu'il reste dans les liqueurs après qu'on a décomposé un nitrate mercurique par l'eau.

IV. *Azotate neutre octohydraté* AzO^5, HgO, 8(HO) (Ditten). Quand on a dissous le mercure dans un excès d'acide azotique et qu'on a concentré les liqueurs en consistance sirupeuse, on obtient, si l'on refroidit celles-ci à — 15°, des tables rhomboïdales incolores, fusibles à + 6°,6, et qui ont la formule indiquée plus haut.

V. *Azotate bibasique monohydraté* AzO^5, 2(HgO), HO (Millon, 74). On le

prépare en faisant dissoudre par agitation de l'oxyde jaune de mercure dans l'azotate sirupeux.

VI. *Azotate bibasique bihydraté* $AzO^5, 2(HgO), 2(HO)$ (Mitscherlich, 55; Kane, 633). Il se dépose lorsqu'on abandonne l'azotate sirupeux, mais un peu moins concentré qu'à l'ordinaire, à une cristallisation lente. Il est en gros cristaux incolores.

VII. *Azotate bibasique trihydraté* $AO^5, 2(Hgo), 3(HO)$ (Ditten). Il se dépose en cristaux aiguillés lorsque l'azotate obtenu à — 15° revient à la température ordinaire (496).

VIII. *Azotate tribasique anhydre* $AzO^5, 3(HgO)$ (Millon, Gerhardt). Il reste après qu'on a soumis pendant quelque temps à + 120° le sel suivant.

IX. *Azotate tribasique monohydraté* $AzO^5, 3(HgO)HO$ (Kane, *id.;* Millon, *id.*). — *Turbith nitreux nouveau.* — Il est le résultat de la décomposition de l'azotate sirupeux par l'eau froide ajoutée à plusieurs reprises. Il est alors d'un blanc quelquefois jaunâtre. Des lavages prolongés ne l'altèrent pas.

X. *Azotate quadribasique* $AzO^5, 4(HgO)$ (Grouvelle, 43). Ce sel n'a pu être reproduit par Kane. D'après lui, le chimiste qui l'a analysé aurait eu entre les mains un mélange.

XI. *Azotate sébasique* $AzO^5, 6(HgO)$ (Kane, 633). C'est le résidu qu'on obtient en lavant à l'*eau bouillante* l'azotate tribasique : celui-ci perd alors sa couleur blanche pour devenir rouge jaunâtre. Il n'est peut-être pas à composition constante, car, d'après M. Guibourt, il est possible de lui enlever tout l'acide qu'il contient, à l'aide de lavages suffisants, ce qui le ramène à l'état d'oxye jaune (272) (*).

Azotate mercurosomercurique $AzO^5, Hg^2O. 2(HgO)$ (Brooks). On dissout 1 partie de mercure dans 1 partie 1/2 d'acide azotique à 1,2 de densité, et l'on concentre jusqu'à dépôt d'un sel jaune. Celui-ci serait, d'après M. Brooks, un azotate double de protoxyde et de bioxyde de mercure $AzO^5, 2(Hg^2O)$; $AzO^5, 4(HgO)$ (464).

Tels sont les divers azotates mercuriques étudiés jusqu'ici. Si l'on s'en rapporte aux idées de Gerhardt, il ne faudrait admettre que les trois azotates suivants :

(*) En évaporant le plus possible l'azotate sirupeux, M. Guibourt pense avoir obtenu l'azotate neutre AzO^5, HgO; car 200 p. de mercure exigeraient pour cela une augmentation de poids de 124 p. Il a obtenu en tout 325 p. Nous n'avons pas cru devoir en faire plus ample mention, puisque l'analyse n'en a pas été faite (272).

1° AzO^5, HgO, $2(HO)$;
2° AzO^5, $2(HgO)$, HO ;
3° AzO^5, $3(HgO)$.
Celui de M. Brooks rentrerait dans ce cadre ; il serait :
4° AzO^5, Hg^2O, $2(HgO)$ (474).

Pour en terminer avec les azotates mercuriels, il faut ajouter que l'ammoniaque réagit sur ces sels en donnant des composés très-intéressants qui seront étudiés bientôt; que l'hydrogène phosphoré s'y combine également (H. Rose, 63); que l'azotate mercurique précipite toutes les matières albuminoïdes (Millon, 589), ainsi que la lactoprotéine découverte récemment dans le lait par MM. Millon et Commaille (202); qu'il donne de belles matières colorantes en réagissant sur l'aniline (Kopp, 643); qu'il se combine à l'urée (235); que l'azotate mercureux s'unit directement aux iodures de potassium, de mercure et d'argent, combinaisons représentées par la formule générale AzO^5, Hg^2O, $2(MI)$ (Preuss, 130), et qu'il forme aussi des sels doubles avec les azotates de baryte et de plomb (Staedeler, 93).

Usages.—Les azotates de mercure sont essentiellement caustiques; on fait usage du sel sirupeux comme d'un cathérétique extrêmement puissant. Ces sels ont été employés sous le nom d'*eau mercurielle*, d'*acide nitrique mercuriel* (539). L'azotate mercureux sert surtout en pharmacie à la préparation de la *pommade citrine*. Il entrait autrefois dans le sirop mercuriel dit *de Bellet* (9, 10, 292). Gay-Lussac l'avait appliqué aux essais chlorométriques (59). On en fait usage pour l'essai des huiles (41), le dosage de l'urée (236), la fabrication de certaines couleurs d'aniline (643), etc.

Remarque. — En présence des nombreux composés que le mercure forme avec l'acide azotique, nous partageons entièrement l'opinion de M. le professeur Le Canu, lorsqu'il dit : « Le peu d'accord que présentent les analyses de ces sels mercuriels est évidemment dû à ce qu'on a opéré sur des produits formés dans des conditions plus ou moins dissemblables. Ces motifs imposent au pharmacien l'obligation de ne changer en rien le *modus faciendi* de ceux de ces composés qu'emploie la médecine » (540).

POMMADE CITRINE.

Onguent citrin. Pommade d'azotate de mercure.—Elle fait partie des pommades obtenues par combinaison chimique. Son nom lui vient de sa couleur jaune citron.

On l'obtient en prenant :

Huile d'olive pure.........	16 (*)
Axonge récente...........	16
Mercure..................	2
Acide azotique à 32°.......	3 (Codex, 181).

On met le mercure et l'acide dans un vase où la dissolution s'opère d'elle-même, *à la température ordinaire*. D'un autre côte, on fond à une douce chaleur l'axonge dans l'huile, et quand le mélange est à demi refroidi, on y verse la solution acide, en agitant jusqu'à commencement de solidification. On coule alors dans des moules en papier.

L'acide azotique, en dissolvant le mercure, le fait passer à l'état d'azotate mercureux, tout en donnant de l'acide hypoazotique qui reste en dissolution dans la liqueur, ce qu'on reconnaît à la teinte verte de celle-ci. C'est AzO^4 qui sera le principal agent de la réaction, ainsi que l'a prouvé très-habilement autrefois M. F. Boudet (61) : on doit donc éviter de chauffer le liquide mercuriel parce qu'on en chasserait alors les vapeurs rutilantes.

Lorsqu'on ajoute l'azotate aux corps gras liquéfiés, l'acide hypoazotique porte son action sur l'oléine de l'huile et sur celle de l'axonge. Cette action, toute de contact, modifie l'oléine en la transformant en un produit isomère nommé *élaïdine*. Celle-ci étant solide, change la consistance de la pommade qu'elle durcit suffisamment. — En même temps, l'acide azotique resté libre dans la liqueur réagit sans doute pour son propre compte, puisqu'il y a dégagement d'acide carbonique et de bioxyde d'azote. Toujours est-il qu'il se forme une sorte de savon à base de mercure qui reste mélangé avec l'azotate mercuriel, lequel passe en grande partie à l'état de turbith nitreux (Soubeiran, 656). Il se fait aussi une matière jaune dont on ne connaît pas bien la nature et qui résulte peut-être de l'action des composés oxygénés de l'azote sur les matières protéiques que peut contenir l'axonge.—C'est ce mélange de diverses substances qui constitue la pommade citrine.

Il s'y passe plus tard quelque réaction intestine, car cette pommade blanchit après quelque temps de conservation. Elle finit même par prendre une teinte grise due à la réduction des composés mercuriels à l'état métallique (Laudet, 355). Pour prévenir autant que possible cette altération, M. Bodart a recommandé de la couler dans des étuis en carton, qu'on rogne au fur et à mesure du besoin (529).

(*) La présence de l'huile d'œillette nuirait beaucoup à la consistance de la pommade.

Autrefois l'axonge seule entrait dans la confection de ce médicament; mais l'azotate de mercure lui communiquant trop de dureté, Résal proposa d'y substituer le beurre, qui conserve à la pommade plus de mollesse (365). Planche remplaça celui-ci par de l'huile d'olive (395); mais les résultats de cette substitution ne furent pas satisfaisants. C'est alors qu'on songea à associer cette huile à l'axonge. Avant cela, Lescallier avait tenté de préparer la pommade citrine à l'aide de différents corps gras (397).—En 1860, M. Croven proposa de chauffer ceux-ci plus fortement que d'habitude; cette précaution aiderait, d'après lui, à la conservation du produit (519 *bis*).

La pommade citrine se distingue aisément de la pommade oxygénée : frottée sur une lame de cuivre avec un peu d'éther, elle blanchit ce métal; triturée avec un peu d'ammoniaque, elle noircit (Chevallier, 167).

D'après M. Bobierre, on peut isoler facilement le mercure qu'elle contient; pour cela, il suffit de la fondre dans un tube à essais, puis d'y ajouter un peu d'essence de citron. La réduction une fois opérée, on enlève le corps gras à l'aide d'un peu d'éther employé à plusieurs reprises; le métal reste alors au fond du vase (485 *bis*).

Quand on triture la pommade citrine avec de la graisse de veau, et qu'on saponifie ensuite par la soude caustique, on forme le savon mercuriel de M. Hébert (458).

SULFATES DE MERCURE.

On connaît trois sulfates de mercure, dont un de protoxyde et deux de bioxyde. Ils sont anhydres. L'un d'eux, le turbith minéral, est connu depuis longtemps. Ces sels ont été examinés autrefois par Kunckel, Rouelle aîné (560), Bayen, Monnet, Baumé, Lavoisier en 1777 (219). Fourcroy surtout a fait ressortir les différences qu'ils offrent entre eux (3). Plus tard, M. Kane en a fait l'analyse (633), et M. Lefort a étudié leur préparation (640).

SULFATE DE PROTOXYDE DE MERCURE Hg^2O, SO^3.

Sulfate mercureux. Protosulfate de mercure. — Ce sel est solide, blanc, pulvérulent ou légèrement cristallin, peu sapide, sans action sur le tournesol. La chaleur le fait entrer en fusion vers 300°, puis le décompose au rouge en acide sulfureux, oxygène et mercure. La lumière le noircit. L'eau froide n'en dissout que 1/500 de son poids; à l'ébullition, elle en prend 1/300. Contrairement à l'opinion générale, M. Lefort prétend que ce liquide le décompose

peu à peu en le jaunissant légèrement (640). Le sulfate mercureux est insoluble dans l'acide sulfurique. Les alcalis le noircissent. Chauffé avec le sel marin, il donne du calomel.

Composition :	Oxyde de mercure.......	83,87	208 = Hg^2O
	Acide sulfurique	16,13	40 = SO^3

Préparation.—On l'obtient par plusieurs moyens :

On fait chauffer sans porter à l'ébullition 2 parties de mercure avec 1 partie d'acide sulfurique étendu d'un peu d'eau : il y a dégagement d'acide sulfureux. Quand le mercure est transformé en une poudre blanche, on laisse refroidir, on décante la partie liquide ainsi que le métal en excès (s'il y en a), et on lave la poudre blanche à l'eau jusqu'à ce qu'elle n'entraîne plus d'acide.

2° On triture 3 parties de sulfate mercurique avec 2 parties de mercure métallique jusqu'à complète extinction de celui-ci (Planche, 18). Ce procédé ne peut servir qu'en vue de la préparation du calomel.

3° On précipite l'azotate mercureux dissous par une solution de sulfate de soude; il se fait, par double décomposition, du sulfate mercureux en poudre blanche et insoluble (Fourcroy, 220). Il faut laver cette poudre avec un peu d'acide azotique étendu ponr dissoudre le turbith qui peut s'y trouver mêlé (Lefort, 640); on continue le lavage à l'eau froide et on fait sécher.

Ce produit n'est guère employé qu'à la préparation du calomel.

SULFATE DE BIOXYDE DE MERCURE SO^3, HgO.

Sulfate mercurique. Bisulfate de mercure. — Ce sel est blanc, très-pesant, en cristaux aiguillés déliquescents. La chaleur ne le décompose qu'au rouge cerise en changeant momentanément sa couleur; il devient d'abord jaune, puis brun foncé, et reprend sa blancheur par le refroidissement. Le charbon le réduit au rouge en mercure, acide sulfureux et acide carbonique. L'eau le décompose à froid, et encore mieux à l'ébullition, en une poudre d'un beau jaune qui est le *turbith minéral.* L'hydrogène sulfuré employé en proportions limitées le précipite en un produit blanc qui a pour formule SO^3, $(HgO)^2$, HgS (Rose, 56; Jacobson, 470). L'hydrogène phosphoré agit aussi sur lui (H. Rose, 20). Les acides chlorhydrique, iodhydrique et cyanhydrique gazeux ou dissous, l'attaquent en mettant l'acide sulfurique en liberté (Mohr, 130). Il est soluble dans l'acide sulfurique. A sec, les chlorures le transforment en sublimé corrosif. L'ammoniaque réagit sur lui en donnant des produits qui seront examinés plus loin.

Composition :	Oxyde mercurique.....	72.97	108 = HgO
	Acide sulfurique.......	27.03	40 = SO^3

Préparation. — On traite 5 parties de mercure par 6 parties d'acide sulfurique à 60°, en portant le mélange à l'ébullition; il se dégage du gaz sulfureux en grande abondance. Si l'on opère dans un vase en grès, on peut, lorsque la réaction est terminée, porter la masse au rouge sombre pour en chasser l'excès d'acide; il reste alors du sulfate mercurique pur. Avant cette calcination, il est bon de lui ajouter un peu d'acide azotique pour le peroxyder totalement (Wurtz, 673 *bis*). On peut encore le préparer bien pur en traitant le turbith minéral par de l'acide sulfurique jusqu'à dissolution complète. On sépare, s'il y a lieu, le précipité blanc de sulfate mercureux, et on concentre les liqueurs dont on recueille plus tard les cristaux (Lefort, 640).

Usage. — Il est employé à la préparation du sublimé corrosif et du turbith minéral.

SULFATE TRIBASIQUE DE MERCURE $SO^3, 3(HgO)$.

Sous-sulfate mercurique. Turbith minéral. — On désignait autrefois sous le nom de *turbith* des substances jaunes comme l'est la résine de ce nom; de là le *tributh minéral.* C'est une poudre d'un jaune plus ou moins vif, suivant le lavage qu'elle a subi. On l'obtient facilement en triturant 1 partie de sulfate de mercure avec 15 parties d'eau bouillante, jusqu'à ce que le produit soit devenu d'un beau jaune. On décante le liquide, on lave un peu la poudre et on la fait sécher (Codex de 1837, 175). Avant d'agir sur le sulfate mercurique, on doit s'assurer qu'il est exempt de sel mercureux en l'essayant par un chlorure; autrement le turbith pourrait n'être pas pur. — Rouelle avait reconnu l'existence de l'acide sulfurique dans ce composé (560), lorsque Baumé soutint que cet acide ne s'y trouvait pas quand les lavages avaient été trop prolongés (114). Il en donnait pour preuve l'impossibilité où l'on était de produire avec le turbith et le sel marin, la moindre trace de sublimé corrosif par calcination. — S'il était vrai que ce corps put varier de composition, ne serait-il pas préférable de lui substituer purement et simplement l'oxyde jaune de mercure? Quoi qu'il en soit, il est usité très-souvent en pharmacie, sous forme de pommade.

SULFATE MERCUROSO-MERCURIQUE $= SO^3, Hg^2O, 2(HgO)$.

M. Brooks l'a obtenu en décomposant l'azotate mercuroso-mercurique dissous par le sulfate de soude (464).

COMPOSÉS AMMONIACAUX DU MERCURE.

Nous désignons sous ce nom tous les produits mercuriels préparés à l'aide de l'ammoniaque ou d'un sel ammoniacal, et qui retiennent les éléments de celle-ci, en tout ou en partie. Très-anciennement déjà, les alchimistes avaient nommé *sel de science, sel de sagesse* ou *sel allembroth* un composé résultant de l'union du sublimé corrosif avec le sel ammoniac. Lémery connaissait et préparait sous le nom de *précipité blanc de mercure* ce que nous nommons aujourd'hui *chlorure double de dimercurammonium et d'ammonium* (544); on prépara plus tard le *mercure soluble de Hahnemann*. Ces divers produits et d'autres du même genre, qu'on considéra tout d'abord comme des combinaisons directes de l'ammoniaque avec les sels mercuriels, furent successivement obtenus et étudiés par Fourcroy en 1791 (4), Fourcroy et Thénard en 1806, Guibourt en 1816 (258) et en 1820 (375), Soubeiran (387, 389), Mitscherlich en 1826 (55), Robert Kane en 1842 (633), Millon en 1846 (84), etc. Mais c'est surtout à M. Robert Kane d'une part, et à M. Millon de l'autre, que l'on doit de bien connaître la composition de toutes ces substances.

Dans ses belles recherches sur la *nature et la constitution des composés ammoniacaux*, M. R. Kane démontra que les chlorures, azotates, sulfates, etc., ammoniaco-mercuriques renfermaient presque tous, non de l'ammoniaque, mais le radical hypothétique $AzH^2=Ad$, l'*amidogène* enfin; ce qui lui fit considérer le précipité blanc ordinaire comme un *chloroamidure de mercure* HgCl, HgAd, dans lequel l'amidogène jouerait le rôle d'un métalloïde vis-à-vis du métal.

Dans son remarquable mémoire sur le *mercure et ses combinaisons* (67), M. Millon étudia de son côté un produit découvert par Fourcroy et Thénard, examiné avec soin par M. Guibourt (258) et qu'on désignait sous le nom d'*oxyde de mercure ammoniacal*. — Reconnaissant à celui-ci une puissance basique des plus prononcées, il établit sa composition d'une manière certaine et put jeter par là une vive lumière sur la nature des nombreuses combinaisons ammoniacales qu'on connaissait déjà, ainsi que de celles qu'il sut découvrir. Il considéra cette base comme un *oxyde ammoniquadrimercurique* $= 3(HgO), HgAzH^2$, oxyde parfaitement salifiable et dont les dérivés prennent place à côté d'autres composés *polymercuriques* indiqués dans ce travail.

A la suite de toutes ces recherches, M. Schrœtter chercha à établir que les amidures de mercure sont des multiples des composés binaires de ce métal, dans lesquels un ou plusieurs équivalents du corps électro-positif, seraient

remplacés par le radical amidogène (607), M. Rammelsberg et, d'autre part, M. Hirzel, soutinrent que les produits ammonio-mercuriques renfermaient de l'azoture de mercure uni avec les oxydes ou les chlorures de ce même métal (607). Enfin, lorsque Gerhardt eut émis ses idées théoriques sur la nature et la constitution des bases ammonio-platiniques, la théorie des *ammonium composés* s'appliqua naturellement aux combinaisons mercuriques analogues, et, peu à peu, celles-ci furent considérées comme renfermant des *mercurammoniums* à divers degrés de saturation ; c'est ainsi que le chloroamidure de Robert Kane, HgCl, $HgAzH^2$, devint un chlorure de dimercurammonium $\left.\begin{matrix}Hg^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az$, Cl. Gerhardt lui-même transforma l'oxalate ammoniquadrimercurique de M. Millon, C^2O^3, 3(HgO), $HgAzH^2$ en oxalate de *tétramercurammonium* $C^4(AzHg^4)^2O^8 + 4(HO)$ (226). Ces idées trouvèrent un large point d'appui à la suite des magnifiques travaux de M. Hoffmann sur les *ammoniaques composées;* aussi voyons-nous, en 1859, M. Schmieder apporter quelques expériences à l'appui de cette théorie, en faisant connaître quelques combinaisons oxygénées rentrant dans la série du *dimercurammonium* (607).

Tout récemment encore, M. le professeur Wurtz, dans ses savantes *Leçons sur quelques points de philosophie chimique*, a proposé de considérer la base ammoniomercurique comme l'oxyde d'un ammonium dans lequel le mercure diatomique serait associé au groupe HO, comme dans les oxyéthylammoniums, l'éthylène est associé au même groupe. La formule de cette base sera donc alors :

$$\left[\left.\begin{matrix}(Hg, HO)' \\ Hg'' \\ H\end{matrix}\right\}Az\right]^2 O \quad (674).$$

Nous reviendrons plus tard sur ces diverses théories. Nous allons maintenant exposer les propriétés et la préparation de quelques-unes de ces combinaisons.

OXYDE AMMONIO-MERCURIQUE, 3(HgO), $HgAzH^2$ + 1 ou 3 aq. (84).

Quoique ce produit n'ait reçu aucune application pharmaceutique, il a des propriétés si remarquables que je crois devoir en dire quelques mots, d'autant plus qu'il est le point de départ d'une série de combinaisons très-importantes qu'il n'est pas possible de passer sous silence.

Ce corps, découvert par Fourcroy et Thénard (594), a été préparé et ana-

lysé par M. Guibourt (258), qui le nomma *deutoammoniure de mercure.* Il l'obtint en faisant digérer de l'oxyde de mercure dans de l'ammoniaque caustique ; cet oxyde y devient jaune clair et capable de déflagrer par l'application brusque de la chaleur. L'analyse qu'il en fit le porta à croire qu'il renfermait assez d'hydrogène dans l'ammoniaque pour convertir en eau tout l'oxygène de l'oxyde mercurique.

M. Millon a préparé ce corps de la même manière, mais en s'adressant de préférence à la modification jaune de HgO, que l'ammoniaque attaque instantanément ; il suffit ensuite de laver et de sécher le produit à l'abri de l'acide carbonique de l'air (84). On peut encore l'obtenir en traitant une de ses combinaisons salines par la potasse ou la soude en excès et à chaud.

L'*oxyde ammoniomercurique* est jaune ou brun, suivant qu'il est anhydre ou hydraté. Il jouit de propriétés remarquables. Quoique d'une composition très complexe, il résiste longtemps à l'action de la chaleur, à celle des alcalis, car il faut que ceux-ci soient concentrés et bouillants pour qu'ils en dégagent un peu d'ammoniaque. Il s'unit facilement aux acides pour former des sels. Ses propriétés basiques deviendront encore plus évidentes, si nous ajoutons qu'il peut chasser l'ammoniaque de ses composés salins comme le ferait un alcali puissant.

Composition.—Lorsqu'il n'a été séché qu'à la température ordinaire et sans l'intervention de l'acide sulfurique, il est alors hydraté.—Sous l'influence de cet acide, il perd 2 équivalents d'eau et devient $3(HgO), HgAzH^2 + HO$, ce qui équivaut à $4(HgO) + AzH^3$; mais en le portant à la température de + 130° il perd encore 1 équivalent d'eau et devient anhydre $= 3(HgO), HgAzH^2$.

En présence de ce fait et de la résistance de ce corps à l'action des alcalis, on ne peut le considérer comme résultant de l'union directe de HgO avec AzH^3 ; d'ailleurs la composition de cet oxyde à l'état anhydre s'oppose à cette manière de voir.

Voici la liste des diverses combinaisons qu'il contracte avec les acides : dans toutes celles-ci il joue le rôle d'un oxyde monoatomique, malgré les proportions d'oxygène qu'il renferme. (Ce tableau est de M. Millon)

1°	$(HgO)^3, HgAzH^2$	Oxyde anhydre;
2°	$(HgO)^2, HgCl, HgAzH^2$	Chlorure;
3°	$(HgCl)^3, HgAzH^2$	Autre chlorure;
4°	$(HgO)^2, HgI, HgAzH^2$	Iodure;
5°	$(HgO)^3, HgAzH^2, SO^3$	Sulfate;
6°	$(HgO)^3, HgAzH^2, AzO^5$	Azotate;

7°	$(HgO)^3$, $HgAzH^2$, CO^2	Carbonate;
8°	$(HgO)^3$, $HgAzH^2$, C^2O^3.................	Oxalate;
9°	$(HgO)^3$, $HgAzH^2$, BrO^5.................	Bromate;
10°	$(HgO)^3$, $HgAzH^2$, $IO^5 + AzH^3$, HO, IO^5...	Iodate (83 *bis*).

Ayant déjà mentionné précédemment quelques-uns des produits que l'ammoniaque forme avec les chlorures, bromures et iodures de mercure, voici ceux qui me restent à examiner :

$$\text{CHLORURE DE DIMERCURAMMONIUM} = \left.\begin{matrix} Hg^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az, Cl.$$

Chloroamidure de mercure. Oxychlorure ammoniacal de mercure. Précipité blanc de Kane. Mercure de vie. Sel Allembroth insoluble. — Pendant longtemps on a confondu sous le nom de *précipité blanc* deux ou trois produits que les travaux de MM. Kane, Woehler et Millon nous ont appris à distinguer les uns des autres. Celui-ci s'obtient toutes les fois qu'on verse à froid un excès d'ammoniaque dans une solution de sublimé, ou, ce qui revient au même, quand on verse le sublimé dissous dans un excès d'ammoniaque caustique ; on recueille le précipité formé, on le lave et on le sèche. Il est très-stable. Voici la réaction qui lui donne naissance :

$$2(HgCl) + 2(AzH^3) = AzH^4, Cl + \left.\begin{matrix} Hg^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az, Cl.$$

Ce composé est amorphe, insoluble. Vers 360°, il se décompose sans entrer en fusion, en gaz ammoniac, en un composé $2(Hg^2Cl)$, AzH^3, et en un résidu rouge cristallin $2(HgCl)$, AzH^3, qui lui-même est détruit par une plus haute température (Mitscherlich, 134).

L'eau bouillante transforme peu à peu le précipité blanc en une poudre jaune, qui n'est autre que le chlorure de la base ammonio-mercurique ; il se fait aussi du chlorure d'ammonium en même temps qu'il se fixe 2 équivalents d'eau :

$$2\left(\left.\begin{matrix} Hg^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az, Cl\right) + 2HO = 2(HgO), HgCl, HgAzH^2 + H^4Az, Cl.$$

Cette transformation est hâtée par la présence des alcalis caustiques.

Les acides dissolvent le précipité blanc en donnant naissance à des produits particuliers : par l'acide sulfurique, on obtient $(HgO, SO^3)^2$, AzH^4Cl, $HgCl$; par l'acide azotique, on a AzH^4O, AzO^5, $4(HgCl)$; avec le sel marin, il se forme AzH^4Cl, $4(NaCl)$, $2(HgCl)$. — (Kosmann, 476).

Le précipité blanc est assez soluble dans les sels ammoniacaux additionnés d'ammoniaque.

Il est quelquefois usité en médecine (pommade antipsorique de Zeller).

CHLORURE AMMONIACO-QUADRIMERCURIQUE $= 3(HgCl), HgAzH^2$.

Précipité blanc de M. Millon. — Ce chimiste l'a obtenu en précipitant par l'ammoniaque une solution de sublimé qu'on laisse en grand excès. Dans ce produit, tout l'oxygène de la base ammoniomercurique est remplacé par le chlore.

Lorsque cette précipitation a lieu à l'ébullition, il se fait le composé $HgCl, HgAzH^2 + 2[(HgO)^2, HgCl, HgAzH^2]$. Si c'est l'ammoniaque qui domine, on a alors un autre composé $= 4(HgCl, HgAzH^2) + (HgO^2), HgCl, HgAzH^2$ (Millon, 86).

CHLORURE DOUBLE DE DIMERCURAMMONIUM ET D'AMMONIUM $\left.\begin{matrix}Hg^2\\H^2\end{matrix}\right\} AzCl + H^4Az, Cl$.

Précipité blanc de Lémery et des anciennes pharmacopées. Précipité blanc de Woehler. — C'est le produit qui prend naissance lorsqu'on précipite par le carbonate de soude une solution à parties égales de sel ammoniac et de sublimé corrosif; c'est celui que Lémery savait préparer. Il se distingue de l'oxychlorure de mercure ammoniacal du Codex en ce qu'il est fusible en se décomposant (Woehler, Kane, 635). M. Mitscherlich l'avait aussi obtenu en versant du bichlorure de mercure dans du sel ammoniac additionné d'ammoniaque caustique, le tout à l'ébullition. — Il le représentait par $HgCl, AzH^3$ (137).

D'après M. Krug, ce précipité blanc varie de composition suivant qu'il a été préparé à telle ou telle température : à 0°, avec le carbonate d'ammoniaque, on obtient le produit ordinaire; mais à + 20°, le produit a pour formule $HgCl, HgAzH^2 + HgH^3Az, Cl$ (154).

M. Sonnenschein a étudié l'action de l'iodure d'éthyle sur le précipité blanc: il a pu donner naissance à plusieurs produits éthylmercurammoniés (207). En examinant l'action de l'iode sur ce même précipité blanc, M. Schwarzenbach a vu se produire de l'iodure d'azote (525).

En présence des produits si divers mentionnés plus haut, on conçoit l'importance qu'on doit attacher à bien décrire la préparation de ceux qui sont usités comme agents thérapeutiques. C'est ici le lieu de rappeler que le *calomel* porte aussi le nom de *précipité blanc*, et qu'il faut bien se garder de le confondre avec les précédents qui sont infiniment plus actifs que lui; il s'en distingue en ce qu'il noircit par la potasse sans prendre d'odeur ammoniacale, tandis que les autres produits deviennent jaunes par la potasse, tout en dégageant de l'ammoniaque.

CHLORURE DOUBLE DE MERCURE ET D'AMMONIUM HgCl, AmCl.

Sel Allembroth soluble. Sel de Science. Sel de Sagesse. — Connu autrefois des alchimistes, il fut distingué du précipité blanc ou sel Allembroth insoluble, au point de vue de la composition, par M. Guibourt (375), puis par Soubeiran (387, 389). On obtient celui du Codex (173) en triturant parties égales de sublimé corrosif et de sel ammoniac. — Sous l'influence de ce dernier sel, le bichlorure de mercure se dissout dans l'eau avec une grande facilité, parce qu'il y a formation de sel double : aussi met-on cette propriété à profit toutes les fois qu'on doit faire entrer le sublimé en solution pour bains, lotions, etc.

Quant au vrai *sel Allembroth*, il a pour formule HgCl, AmCl + HO (Soubeiran, 387,389). On l'obtient facilement en combinant directement, sous l'influence de l'eau, équivalents égaux de HgCl et de AmCl; on évapore et l'on fait cristalliser. Il est en prismes rhomboïdaux transparents, qui s'effleurissent à l'air et y deviennent opaques. A 100°, ils perdent leur eau d'hydratation. Ils sont solubles dans 2/3 de leur poids d'eau froide, et en toute proportion dans l'eau bouillante.

Lorsqu'on sublime 2 équivalents de chlorure mercurique avec 1 équivalent de sel ammoniac, on obtient un sel double, cristallisé en rhomboèdres et représenté par 2(HgCl), AmCl. Si l'on agit par voie humide et non par voie sèche, on obtient le même composé en cristaux aiguillés, contenant 1 équivalent d'eau (Kane, 635).

D'après M. Holmes, on peut produire deux autres combinaisons ayant pour formules, l'une 3(HgCl), AmCl, 4(HO, et l'autre 9(HgCl), AmCl (615).

Le sel Allembroth soluble est la base de la liqueur de Gowland. On en fait une pommade, un emplâtre, etc. (650).

AZOTATES MERCURIELS AMMONIACAUX.

Ces sels ont été le sujet de nombreux travaux; Fourcroy (4), M. Guibourt (375), Soubeiran (391, 392), Mitscherlich (55), MM. Kane (633) et Lefort (461) se sont successivement occupés de leur composition, et particulièrement de celle du *mercure soluble d'Hahnemann*. Leur nature pouvant varier avec le genre de préparation qu'on leur applique, il n'est pas étonnant qu'on soit arrivé, pour quelques-uns, à des formules discordantes.

MERCURE SOLUBLE DE HAHNEMANN AzO^5, $2(Hg^2O)$, AzH^3 (Kane), ou bien AzO^5, $3(Hg^2O)$, AzH^3 (Guibourt, Mitscherlich).

Protonitrate ammoniaco-mercuriel. Sousnitrate ammoniacal de protoxyde de

mercure. — C'est une poudre d'un noir velouté, insoluble dans l'eau, et dont les alcalis ne dégagent l'ammoniaque qu'avec une certaine difficulté. Rob. Kane (633) et ensuite M. Lefort (461) ont constaté par expérience, l'inconstance de sa composition : le mercure y varie depuis 81 jusqu'à 91 p. 100. La formule que M. Kane attribue à ce corps lui a permis de l'assimiler à un turbith nitreux dans lequel l'équivalent d'eau serait remplacé par 1 équivalent d'ammoniaque. La formule de M. Guibourt et de Mitscherlich cadrerait mieux avec celles des diverses combinaisons du mercure, qui renferment presque toutes 3 équivalents de base contre 1 équivalent d'acide. Quoi qu'il en soit, ce composé qu'on donnait en pilules ou en sirop doit être abandonné, la proportion de ses éléments étant trop variable.

Préparation. — On dissout de l'azotate mercureux cristallisé et exempt d'azotate mercurique dans de l'eau légèrement aiguisée d'acide azotique ; lorsque la dissolution est complète, on la précipite peu à peu et en agitant, par de l'ammoniaque caustique étendue de 30 à 40 fois son poids d'eau. On cesse d'ajouter ce réactif lorsqu'au précipité franchement noir commence à succéder un précipité d'un gris blanchâtre. On recueille le produit, on le lave et on le sèche à une douce chaleur (Bucholz, 358; Monheim, 419; Soubeiran, 391, 392; Rob. Kane, 633), etc.

En ajoutant un excès d'ammoniaque aux eaux-mères de cette préparation, on donne naissance à un précipité blanchâtre que Soubeiran considérait comme un azotate ammoniacal de protoxyde de mercure (391, 392), mais qui, d'après Kane, contiendrait ce métal à l'état de bioxyde (633). Ce qu'il y a de remarquable ici, c'est que le protoxyde de mercure du sel mercureux tend à se dédoubler en oxyde mercurique et en mercure, pendant l'addition de l'alcali et surtout sous l'influence initiale d'un excès d'acide azotique. M. Guibourt attribue cet effet à la tendance que possède le nitrate d'ammoniaque formé pendant la réaction, à s'unir de préférence à l'azotate mercurique (273). En évaporant le mélange de deux solutions, l'une d'azotate mercureux et l'autre d'azotate d'ammoniaque, on obtient le composé $Hg^2O, AzO^5, 2(AmO, AzO^5)$, 5 aq. (Rammelsberg, 611).

Dans son grand travail sur les *sels mercuriques ammoniacaux*, Rob. Kane fait remarquer que leur composition varie, soit avec la concentration des solutions, soit avec l'excès de l'acide ou de l'alcali, soit avec la température, etc. ; aussi a-t-il obtenu plusieurs composés distincts suivant les circonstances de leur production.

N° 1. Azotate ammoniacal mercurique tribasique $AzO^5, AzH^3, 3(HgO)$. —

Il s'obtient à l'aide d'une liqueur peu acide d'azotate mercurique à laquelle on ajoute à froid de l'ammoniaque étendue (Kane, 634).

N° 2. Sous-azotate ammoniacal mercurique AzO^5, HgO, 2(HgO), $HgAzH^2$ (Soubeiran, 391, 392; Kane, 634). — Il se forme, en précipitant à l'ébullition de l'azotate mercurique par de l'ammoniaque caustique. C'est le sel que Soubeiran a analysé et qu'il obtenait après la précipitation du mercure soluble d'Hahnemann (391); seulement il lui avait attribué la formule AzH^3, AzO^5, 4(HgO) qui n'est pas exacte. Il est évident que ce corps rentre dans la série des sels de Millon.

N° 3. Autre sous-azotate basique AzO^5, HgO, 4(HgO), $HgAzH^2$. — Ce sel se produit lorsque les solutions sont employées concentrées et avec un très-grand excès d'alcali volatil.

N° 4. Sous-azotate ammoniacal cristallin AzO^5, AzH^3 2(HgO), (Mitscherlich, 55 ; Kane 634). — On le prépare en faisant bouillir le corps n° 2 avec un excès d'ammoniaque additionnée d'azotate de la même base. La poudre, d'abord dissoute, se précipite par le refroidissement. On doit l'envisager comme le sel de Soubeiran, uni à l'azotate d'ammoniaque : 2(AzO^5AzH^3, 2HgO)=AzO^5 HgO, 2HgO, $HgAzH^2$ + AzO^5AmO.

SULFATES MERCURIELS AMMONIACAUX

Ces sels, étudiés d'abord par Fourcroy (3), puis par M. Kane (633) et M. Millon (85), ne sont pas usités. Je me contenterai d'en faire brièvement l'énoncé.

En traitant le sulfate mercureux par une plus ou moins grande quantité d'ammoniaque, on peut donner naissance à deux sels : l'un Hg^2O, SO^3, Hg^2AzH^2, comparable au calomel ammonié (Kane), l'autre Hg^2O, SO^3, $2Hg^2O$, Hg^2AzH^2, analogue au sulfate de la base ammoniomercurique (633).

Sulfate ammonioquadrimercurique = HgO, SO^3, 2HgO, $HgAzH^2$ (Millon). *Turbith ammoniacal. Sous-sulfate de deutoxyde de mercure ammoniacal.* — Examiné primitivement par Fourcroy (3), puis plus tard par MM. Kane (633) et Millon (85), il se prépare en traitant le sulfate mercurique par l'ammoniaque caustique à l'aide de l'ébullition : c'est le sulfate de la base ammoniée.

M. Millon a encore obtenu les trois composés suivants (85): 1° SO^3, HgO, AzH^3; 2° SO^3, 2HgO, AzH^3; 3° SO^3 3HgO, AzH^3. Parmi les combinaisons ammoniomercuriques étudiées par M. Millon, on trouve encore un carbonate

anhydre ou hydraté, un oxalate, un iodate, ainsi qu'un bromate et un iodure, tous deux de M. Rammelsberg. Leurs formules ont été représentées plus haut.

Plus récemment, M. Schmieder a reconnu l'existence de quelques autres combinaisons du même genre. En saturant à froid le sulfate d'ammoniaque par de l'oxyde jaune de mercure, il se fait le produit $Az \left\{ \begin{matrix} Hg \\ H^3 \end{matrix} \right. O, SO^3, HO$; à 115°, il devient anhydre. L'eau bouillante le transforme en $Az \left\{ \begin{matrix} Hg^2 \\ H^2 \end{matrix} \right. O, SO^3, 2HgO$ déjà connu. La potasse le change encore en $Az \left\{ \begin{matrix} Hg^2 \\ H^2 \end{matrix} \right. O, SO^3, 3HgO$, etc., (607.)

COMPOSÉS MERCURIELS PEU USITÉS OU SANS USAGE.

Il est un grand nombre de sels étrangers à notre sujet et qu'on trouve décrits dans les traités spéciaux. Dans l'impossibilité où je suis de les examiner tous avec quelque développement, j'en ferai seulement l'énumération en y ajoutant les indications bibliographiques nécessaires :

Séléniure mercurique, $HgSe$ (Berzélius, 39; Little, 609).
Fluorure mercurique, $HgFl$ (Finkener, 519 *ter*, 596 *bis*).
Fluosiliciures mercureux, $Hg^2Fl, SiFl^2$, 2 aq.
— mercurique, $HgFl, SiFl^2$
Oxyfluosiliciure mercurique, $HgFl, SiFl^2, HgO$, 3 aq. } (Finkener, 614).
Azoture, Hg^3Az (Plantamour, 134).
Phosphure, arseniure (598).
Sulfites : 1° HgO, SO^2; 2° $2(HgO), SO^2$ (Péan de Saint-Gilles, 190; Rammelsberg, 158).
Ce dernier sulfite est très-remarquable par la mobilité de ses éléments; la moindre élévation de température le change en sulfate mercureux : $2(HgO)SO^2 = Hg^2O, SO^3$ (190, 191).
Sulfite mercuricopotassique, HgO, SO^2, KO, SO^2, HO
— mercuricosodique, HgO, SO^2, NaO, SO^2, HO
— bimercuricosodique, $2(HgO, SO^2), NaO, SO^2$
— d'ammoniaque et de chlorure mercurique, $3(HgCl), 2(AmO, SO^2)$ } (Péan de St-Gilles, 190, 599)
Dithyonate mercureux, Hg^2O, S^2O^5
— mercurique $(HgO)^5 (S^2O^5)^2$ } (Rammelsberg, 145).
Chlorate mercureux, Hg^2O, ClO^5
— mercurique, HgO, ClO^5, HO } (Waechter, 456 *bis*).
Iodate mercureux, Hg^2O, IO^5 (Lefort, 461).
— mercurique, HgO, IO^5 (Millon, 76).
— bimercurique, $(HgO)^2, IO^5$ (Koene, 155).

Phosphate mercurique $(HgO)^3, PO^5$ (Brandes, 488; Tromsdorff, 343; Pelouze et Fremy, 600).

Hyposulfophosphite mercureux, Hg^2S, PS — mercurique, HgS, PS Sulfophosphite mercurique $(HgS)^2, PS^3$ Sulfophosphate mercurique $(HgS)^2, PS^5$ } (Berzélius, 143).

Arsénites, Arséniates (600).

Carbonate mercureux, Hg^2O, CO^2 (Lefort, 461).

— trimercurique $(HgO)^3, CO^2$ — quadrimercurique $(HgO)^4, CO^2$ } (Millon, 77).

Oxalate mercureux, Hg^2O, C^2O^3 (Lefort, 461).

— mercurique $(HgO)^2, HO, C^4O^6$ (Millon, 78).

Sulfoantimoniate mercureux $(Hg^2S)^3, SbS^5$ — mercurique $(HgS)^3, SbS^5$ } (Rammelsberg, 139).

Chromate mercureux ( ).

— trimercurique $(HgO)^3 CrO^3$ — quadrimercurique $(HgO)^4 CrO^3$ } (Millon, 75).

Tungstates (Anthon, 142).

Osmates (Fritsche et Struve, 159).

Quelques sels de mercure à acides organiques ont été usités en pharmacie : tels sont les acétates et les tartrates de ce métal. Il y a deux acétates correspondant aux deux oxydes; ils ont été étudiés autrefois par M. Garot (390).

ACÉTATE DE PROTOXYDE DE MERCURE $C^4H^3O^3,Hg^2O$.

Acétate mercureux, *protoacétate de mercure*, *terre foliée mercurielle*, *sel acéteux mercuriel*, *mercure acéteux*. — Ce sel était déjà préparé du temps de Geber (571). Il est incolore, inodore, peu sapide, en paillettes nacrées, d'un blanc d'argent que la lumière altère rapidement. La chaleur le décompose avec facilité. A froid, il faut 333 parties d'eau pour le dissoudre ; l'eau bouillante le décompose en mercure et en acétate de bioxyde.

On le prépare en précipitant par l'acétate de soude concentré, une solution peu acide d'azotate mercureux ; on rassemble le précipité, on le lave et on le sèche à l'abri de la lumière (178). L'acide acétique peut être substitué à l'acétate de soude, mais avec quelque désavantage. — Le procédé qui consistait à dissoudre l'oxyde mercureux noir dans l'acide acétique doit être rejeté (Lefort, 461). — Ce sel faisait la base des dragées de Keyser (571).

ACÉTATE DE BIOXYDE DE MERCURE $C^4H^3O^3$, HgO.

Acétate mercurique. — Il est en lames nacrées, demi-transparentes. Sa solubilité dans l'eau est assez considérable ; elle en prend le quart de son poids à

$+ 10°$ et presque son poids à l'ébullition. L'alcool, l'éther le décomposent et en précipitent l'oxyde. — On l'obtient en dissolvant à chaud l'oxyde rouge de mercure dans l'acide acétique.

D'après M. Millon, il aurait pour formule $C^4H^3O^3$, 2HgO; $C^4H^4O^4$ (80). M. Hirzel a fait connaître un *acétate de mercurammonium* $C^4H^3(AzHgH^3)O^4$ + 2 aq., qui prend naissance par l'action de l'oxyde mercurique sur l'acétate d'amoniaque. Chauffé à $+ 100°$, il se décompose en partie et laisse un *acétate de tétramercurammonium* = $C^4H^3(AzHg^4)O^4 + 4$ aq. (238).

TARTRATES DE MERCURE.

On en connaît deux :

TARTRATE DE PROTOXYDE DE MERCURE = $C^8H^4O^{10}$, $2(Hg^2O) +$ aq. *Tartrate mercureux, prototartrate de mercure.* — Il est en poudre blanche ou en paillettes brillantes, micacées, d'une saveur mercurielle faible. La lumière l'altère avec une très-grande facilité. Il est insoluble dans l'eau froide, soluble dans les acides. L'eau bouillante le noircit et le décompose.

On se procure ce sel en précipitant l'azotate mercureux faiblement acidulé, par le tartrate neutre de potasse ou par l'acide tartrique; on le sèche après l'avoir bien lavé. Il est peu usité (179).

TARTRATE DE BIOXYDE DE MERCURE $C^8H^4O^{10}$, $2HgO + 2$ aq. *Tartrate mercurique.*—On l'obtient en précipitant un sel mercurique soluble (azotate ou acétate) par un tartrate neutre ou par l'acide tartrique.

TARTRATES DOUBLES MERCURIELS.

On a quelquefois prescrit un tartrate double de potasse et de mercure, qu'on obtient en faisant bouillir de la crème de tartre sur un excès d'oxyde de mercure noir ou rouge (Pressavin, 372; Carbonell et Bravo, 304; Burckhart, 657). Ce produit, découvert par Monnet (572), n'était probablement qu'un mélange. Cependant on peut l'avoir à proportions définies On connaît encore un tartrate de mercure et d'ammoniaque, ainsi qu'un tartrate de *trimercurammonium* $C^8H^4(AzHg^3H)^2O^{12} + 6$ aq. (Hirzel, 239).

En faisant bouillir la crème de tartre sur le sel Allembroth insoluble, M. Kosmann paraît avoir obtenu un composé particulier de bitartrate de potasse et de bichlorure de mercure qui serait $2(C^8H^5KO^{12})$; HgCl; 6 aq.

FULMINATE DE MERCURE $(HgO)^2$, Cy^2O^2.

Poudre d'Howard (12). — Ce sel, très-dangereux à manier, se produit lors-

qu'on traite le mercure par de l'acide azotique en présence de l'alcool. C'est un des corps les plus explosibles que l'on connaisse; aussi est-il employé à la fabrication des capsules fulminantes.

On a publié de nombreux mémoires sur sa préparation et sur sa constitution. (Delion, 315; Van den Broek, 314; Liebig, 47; Cremascoli, 123; Kekulé, 95, 97; Stahlschmidt, 520). Ainsi qu'on le conçoit facilement, il n'a reçu aucune application pharmaceutique, mais il jouit d'une grande importance comme produit de guerre.

Les autres sels mercuriels à acides organiques étant excessivement nombreux et sans relation directe avec ce travail, je renvoie au *Traité de chimie organique* de Gerhardt pour tous renseignements.

CARACTÈRES DES SELS DE MERCURE.

Je ne puis éviter de présenter ici, en quelques mots, les caractères principaux des sels de mercure.

Sels mercureux. — La lumière les noircit en les réduisant (Vogel, 368). L'action prolongée de l'eau bouillante les altère également en les transformant en sels mercuriques et en métal (H. Rose, 388). A froid, elle les décompose généralement en sels acides solubles et en sels basiques insolubles qui ne se dissolvent qu'en acidulant un peu les liqueurs. Les sels mercureux donnent :

Par la *potasse*, un précipité noir d'oxyde mercureux ;

Par l'*ammoniaque*, un précipité noir ;

Par l'*iodure de potassium*, un précipité d'un vert jaunâtre qui noircit par un excès de réactif;

Par les *chlorures*, un précipité blanc que l'ammoniaque noircit ;

Par l'*acide sulfhydrique* ou par les *sulfures alcalins*, un précipité noir insoluble dans un excès de sulfure.

Sels mercuriques. — Ils sont plus solubles et moins altérables que les sels mercureux. Ils donnent :

Par la *potasse*, un précipité jaune orangé ;

Par l'*ammoniaque*, un précipité blanc;

Par l'*iodure de potassium*, un beau précipité rouge qui se redissout dans un excès de réactif;

Par les *chlorures*, rien ;

Par l'*hydrogène sulfuré* ou par les *sulfures solubles*, précipité blanc d'a-

bord, mais qui noircit par addition d'une quantité suffisante du réactif sulfuré.

Tous les sels de mercure déposent leur métal sur une lame de fer, de zinc ou de cuivre ; mais le fer et le zinc, d'après Soubeiran (399) et H. Rose (580), ne sont pas aussi convenables que le cuivre pour opérer cette réaction (Vogel, 425 et 510). Elle devient d'une sensibilité remarquable lorsque, au sel mercuriel, on ajoute un léger excès d'iodure de potassium (Morgan, 485) ; alors le cuivre blanchit plus facilement lorsqu'on frotte un peu la tache grise faite par le dépôt du mercure : cette tache disparaît sous l'influence de la chaleur.

On donne à cette précipitation une sensibilité encore plus grande en plongeant au milieu du liquide mercuriel acidulé une petite lame d'or autour de laquelle on a roulé une petite feuille d'étain en spires espacées ; ces deux métaux forment ainsi un élément de pile voltaïque dite *pile de Smithson*, dont l'or est le pôle négatif : c'est sur lui que le mercure se dépose (James Smithson, 45). M. Van den Broek trouve plus avantageux de remplacer l'or par le platine (616). Orfila a recommandé de s'assurer toujours de la nature de la tache blanche imprimée sur l'or, en chauffant le tout dans un tube pour volatiliser et recueillir le mercure (297). M. Schneider préfère à la pile de Smithson l'emploi d'une pile de Smée avec une lame d'or au pôle négatif, pour recevoir le dépôt mercuriel (521). (Voir aussi Flandin et Danger, 156, et Abreu, 328). La lame est ensuite chauffée dans un tube étroit et effilé pour volatiliser le mercure et l'avoir en auréole. Lorsque celle-ci n'est pas suffisamment distincte, on laisse tomber dans la partie effilée du tube un petit cristal d'iode dont les vapeurs viennent bientôt rougir le mercure en formant du biiodure bien plus facilement perceptible (Brâme, 193. 195 ; Lassaigne, 194).

Quand on veut découvrir des traces de sel mercuriel au milieu de matières organiques abondantes, il faut d'abord détruire celles-ci par un courant de gaz chlore (Personne, 512), ou à l'aide d'un mélange de chlorate de potasse et d'acide chlorhydrique. On opère à froid pour éviter l'entraînement du composé mercuriel par la vapeur du liquide. Les matières organiques une fois détruites, on chasse l'excès de chlore par un courant de gaz sulfureux, et l'on précipite le mercure contenu dans la liqueur en y faisant arriver de l'hydrogène sulfuré gazeux ; il se fait ainsi du sulfure noir de mercure qu'on recueille et qu'on calcine dans un tube allongé et effilé, en présence d'un excès de chaux vive ou de carbonate de soude desséché, mais un peu humecté ;

on obtient alors un anneau mercuriel qu'on sensibilise à l'aide d'un peu d'iode (512).

Tous les sels de mercure, sans exception, sont ramenés à l'état métallique lorsqu'on les chauffe au rouge avec un excès de carbonate de soude ou d'un alcali fixe quelconque.

Les sels de mercure sont réduits : par l'acide sulfureux (Vogel, 451), par l'acide phosphoreux (Braamcamp et Siqueira Oliva, 15), par le protochlorure d'étain (Vogel, 421). — Les sels mercureux donnent une coloration pourpre avec le chlorure d'or (Fischer, 415).

Le mercure se dose en poids : à l'état de sulfure, de protochlorure ; à l'aide d'un alliage fusible (Barreswil, 502), et surtout à l'état métallique (Soubeiran, Ettling, Bunsen, Millon, 70). On le dose aussi par méthode volumétrique, à l'aide des moyens imaginés par MM. Mialhe (437), Hempel (605), H. Rose (613) et Personne (530). Le procédé de M. Personne consiste dans la formation et l'apparition de l'iodure rouge de mercure au sein d'une liqueur titrée d'iodure de potassium. Il est d'une extrême sensibilité et paraît doué d'une grande exactitude. — M. Maroseau avait mis autrefois à profit cette même réaction pour vérifier la pureté des iodures de potassium du commerce, en employant une liqueur titrée de bichlorure de mercure (413).

[Pour les recherches du mercure dans les cas d'empoisonnements, consulter encore le *Traité de toxicologie* d'Orfila (592) et celui de M. Gaultier de Claubry (161.]

EFFETS PHYSIOLOGIQUES DES MERCURIAUX.

N'ayant pas à développer cette question qui est en dehors de mon sujet, je renvoie aux ouvrages spéciaux, ainsi qu'aux publications scientifiques qui se rapportent à cette étude. Voir : Orfila (592), Mialhe (573), Deimann, Paats, etc. (6), Vogel (438), Vever (450), Talma (467), Merlin (201), Roché (Thèse), etc.

ANTIDOTES DES COMPOSÉS MERCURIELS.

Charbon (Bertrand, 366); albumine (Orfila); gluten (Taddéi, 376); fer et or (Buckler, 436); sulfure de fer (Mialhe, 439); protochlorure d'étain (Poumet, 323); opium (Allchen, 329), etc.

SUR QUELQUES POINTS DE THÉORIE GÉNÉRALE
RELATIFS AUX COMPOSÉS MERCURIELS.

Si l'on envisage l'ensemble des combinaisons du mercure, on s'aperçoit facilement de la tendance que présente ce métal à former des molécules multiples : les chloroïdoxydes, les chloroïsulfures, les chloroïdomercurates, les azotates, sulfates, etc., dont ce corps est la base, en sont la preuve. Parmi toutes ces combinaisons, les mieux définies et aussi les plus nombreuses paraissent se rattacher au groupement $(Hg\Delta)^3$, ou à $(Hg\Delta^2)$, $M\Delta$, ou bien à $Hg\Delta(M\Delta)^2$, dans lesquels Δ représente un métalloïde et M un métal quelconque. Ces mêmes groupements peuvent s'unir intégralement par double décomposition à une molécule d'acide pour donner encore des produits plus complexes, lorsqu'on les envisage au point de vue dualistique.

A côté de ces composés, il en est d'autres qui sont représentés par une molécule simple isolée, ou capable d'entrer en combinaison, comme HgO par exemple. Mais on connaît aussi des produits renfermant cette même molécule doublée ou quadruplée, etc. C'est en présence de tous ces faits que M. Millon a cru devoir établir, en 1846, la *Formule générale des composés mercuriels*, et discuter la *Constitution des bases polyatomiques* (86). Ce chimiste donne le nom de *base polyatomique* « à plusieurs molécules d'un même oxyde métallique se groupant deux à deux, trois à trois, quatre à quatre, six à six dans les combinaisons salines, et dont la somme traduite en valeur d'équivalent représente toujours l'unité. » Ces *équivalents multiples* ou *polyatomiques* sont bi, tri, quadriatomiques, suivant qu'ils résultent de la condensation de 2, ou de 3, ou de 4 molécules basiques en une seule, etc.

C'est en se basant sur ces considérations que M. Millon a pu classer les composés mercuriels et les répartir méthodiquement dans tel ou tel groupe, mono, bi, tri, quadriatomique, suivant l'atomicité de la base elle-même (*).

Exemples : 1er groupe. *Oxyde monoatomique*, SO^3, HgO. — 2e groupe. *Oxyde biatomique*, $HgCl\ (HgO)^2$. — 3e groupe. *Oxyde triatomique*, $SO^3\ (HgO)^3$ ou $HgCl\ (HgO)^3$. — 4e groupe. *Oxyde quadriatomique*, $CrO^3\ (HgO)^4$ ou $HgCl\ (HgO)^4$.

Les composés ammoniacaux du mercure viennent prendre place à côté des corps précédents, tels que l'oxyde ammoniacomercurique $HgAzH^2\ (HgO)^3$ et toutes ses combinaisons.

(*) Le mot *atomicité* n'a pas ici la valeur qu'on lui donne aujourd'hui.

Quelques années avant les recherches de M. Millon, M. Rob. Kane reconnaissant la grande tendance que présentait l'acide azotique à s'unir à plusieurs équivalents d'oxyde de mercure, avait établi la série suivante :

$HgO, AzO^5, HO, 2HO$
$HgO, AzO^5, HgO, 2HO$
$HgO, AzO^5, HO, 2HgO$
$HgO, AzO^5, HgO, 2HgO$
$HgO, AzO^5, HgO, 2HgO + 2HgO$ (634).

Il y rattachait facilement les composés ammoniomercuriels qu'il avait étudiés en les présentant sous la même forme à la condition d'y admettre le radical amidogène :

$HgO, AzO^5, HgAzH^2, 2HgO$
$HgO, SO^3, HgAzH^2, 2HgO$
$HgCl, HgAzH^2, 2HgO$, etc. (635 *bis*).

En 1848, à la suite des travaux de M. Lefort et de M. Millon sur les combinaisons du mercure, Gerhardt critiqua assez vivement les formules que ces chimistes avaient déduites de l'analyse d'un certain nombre d'azotates de ce métal. Gerhardt rejeta ces azotates, où l'on voyait figurer des 1/2 équivalents d'eau; il n'accepta que tous ceux qui pouvaient cadrer avec le type $AzO^5M + OM^2 = AzO^5 (MO)^3$, auquel il sut rattacher tous les composés mercureux et mercuriques les mieux déterminés (474) (Voir p. 84 et 86).

Quant aux produits ammoniacomercuriels, ils furent peu à peu considérés comme dérivant d'*ammoniums composés*, comparables à ceux que Gerhardt avait admis dans les bases ammonioplatiniques : c'est ce qui a été déjà exposé page 92. Par là, le chloroamidure de Rob. Kane devint un *chlorure de dimercurammonium* $HgCl, HgAzH^2 = (Hg^2H^2) Az, Cl$. L'oxalate ammoniquadrimercurique de M. Millon fut transformé en *oxalate de tétramercurammonium* $2[(HgO)^3, HgAzH^2, C^2O^3] = C^4(Hg^4Az)^2 O^8 + 4aq.$ (226). On relia ainsi peu à peu les divers composés mercuriels aux types de double décomposition, auxquels Gerhardt sut ramener dans la suite toutes les combinaisons chimiques. Aujourd'hui la *théorie de l'atomicité*, modifiant celle des types, semble promettre de grouper plus facilement encore toutes ces substances à l'aide de formules qui marqueront mieux les liaisons qui les rapprochent et qui laisseront apercevoir plus nettement les transformations dont ces corps sont susceptibles. Oubliant les catégories d'acides, de bases, de sels neutres, acides ou basiques, oubliant, en un mot, ce *dualisme* qui régissait autrefois toutes nos théories chimiques, on tend à présent à grouper les combinaisons, non plus seulement d'a-

près l'idée typique, mais « en recherchant de quelle manière l'affinité rive les atomes les uns aux autres, dans un composé donné ; on s'efforce de définir les rapports qui existent entre ces atomes » (Wurtz, 677). Ainsi :

le monoazotate mercureux devient. . . . $\left.\begin{matrix}(Hg^2)'' \\ Az\Theta^2 \\ H\end{matrix}\right\} \Theta^2$ (675)

le dinitrate dimercureux est . . . . $\left.\begin{matrix}(Hg^2)^2 \\ (Az\Theta^2)^2\end{matrix}\right\} \Theta^3$, aq (676)

le dinitrate trimercurique . . . . $\left.\begin{matrix}Hg^3 \\ (Az\Theta^2)^2\end{matrix}\right\} \Theta^4$ (676)

le sulfate trimercurique . . . . $\left.\begin{matrix}Hg^3 \\ S\Theta^2\end{matrix}\right\} \Theta^4$ (676).

Pour faire comprendre la valeur de ces nouvelles formules, il serait indispensable de discuter immédiatement tous les points de philosophie chimique qui se rattachent à cette question. Pareille étude serait, sans doute, mal placée ici et d'ailleurs au-dessus de nos forces : il faut le talent de conception et toute la haute science des novateurs pour aborder fructueusement un tel sujet. Je dois donc renvoyer aux *Leçons de philosophie chimique* professées tout récemment par M. Wurtz, pour la discussion de ces formules, ainsi que pour celle de l'équivalent, ou plutôt du *poids atomique* du mercure, de même que pour la fixation de son *atomicité*.

Laissant de côté ces hautes considérations, voici les quelques points que je me permettrai d'aborder :

On sait que Laurent et Gerhardt n'ont pas craint de considérer certains corps simples comme jouissant d'une espèce de dualité chimique, ainsi qu'ils l'ont établi pour le fer, le cuivre, le mercure, etc., suivant qu'on considère ces métaux dans leurs sels au minimum ou dans leurs sels au maximum d'oxydation. D'après eux, il y aurait autant de différence entre le *ferrosum* et le *ferricum*, entre le *mercurosum* et le *mercuricum* qu'entre deux métaux quelconques. Lorsqu'une fois ils sont engagés dans leurs combinaisons, ces corps n'ont plus ni les mêmes caractères ni le même équivalent : celui du *mercuricum* étant égal à 100, l'équivalent du *mercurosum* est 200. Cette manière de voir permet de formuler les composés mercureux et mercuriques d'une façon semblable, et de faire rentrer les premiers dans la série ordinaire des combinaisons dont ils s'écartaient tout d'abord.

Sans cette théorie on ne concevrait guère, en effet, comment Hg^2 peut être

l'équivalent de Hg qui équivaut lui-même à $H = 1$; car, dans une molécule saline, un équivalent d'hydrogène métallique ne peut être remplacé que par un équivalent de métal (*). Donc, si 2 équivalents de mercure interviennent dans un sel à base d'hydrogène (un acide) pour produire un sel mercureux, il faut admettre que le métal s'y condense et s'y double, comme le fait la molécule CH^2 dans les séries organiques. L'existence du *mercurosum*, comme radical combiné, ne me paraît donc pas impossible.

Ainsi qu'on a pu le voir dans le courant de ce travail et comme je l'ai dit plus haut, la plupart des composés mercuriels semblent dériver d'un groupe *trimercurique* $(Hg\Delta)^3$ qui peut rester libre ou entrer en combinaison. Ceci bien reconnu, ne pourrait-on pas donner aux sels de la base ammonimercurique de M. Millon une forme différente de celle qu'ils ont reçue, soit de M. Millon lui-même, soit de Gerhardt, soit de M. Wurtz? En ne considérant que la base isolée, voici les formules qu'on lui a données successivement : 1° $3(HgO), HgAzH^2$ (Millon); 2° $Hg^4AzO, 2\,aq$ (Gerhardt); 3° $[(HgH\Theta)'Hg''HAz]^2\Theta$ (Wurtz).

La 1re formule représente un oxyde quadriatomique amidé; la 2e indique un oxyde de tétramercurammonium bihydraté; la 3e correspond à l'oxyde d'un mercurammonium comparable à certains oxyéthylammoniums.

Or les composés amidés dérivent, on le sait, des ammoniaques composées, ce que la première formule ne fait pas comprendre.

La deuxième, celle de Gerhardt, tendrait à faire croire à une hydratation qui n'existe presque jamais chez les sels de mercure. Et d'ailleurs, si cette eau se trouvait là, il devrait être possible de la chasser par la chaleur et d'obtenir anhydres tous les sels de ce tétramercurammonium, ce qui n'a pas lieu.

Dans la troisième, il y une complication moléculaire très-savante, en analogie de constitution avec certains composés organiques, mais qui fait perdre de vue, ce me semble, le rapport qui relie les dérivés de l'oxyde ammonimercurique avec les composés ordinaires du mercure. Puisque ceux-ci renferment pour la plupart un groupement tribasique, pourquoi ne pas y rattacher l'oxyde précédent? Le moyen est cependant bien simple : c'est d'y laisser subsister toujours ce même groupe tribasique, en y figurant seulement 2 équivalents d'*oxyde de mercure* à côté de 1 équivalent d'*oxyde de dimercurammonium* :

(*) Je fais abstraction ici des idées nouvelles d'atomicité; autrement, il faudrait ajouter : *à atomicités égales*.

$$(HgO)^3, HgAzH^2 = (HgO)^2 \left\{ \begin{matrix} Hg^2 \\ H^2 \end{matrix} \right\} Az, O.$$

Sous cette forme, il est un grand nombre de combinaisons salines ammoniacomercurielles qui deviennent comparables aux sels ordinaires de mercure. Ainsi :

$(HgO)^2, (Hg^2H^2)Az,Cl$ sera comme. . . $(HgO)^2HgCl$.
$(HgO)^2, (Hg^2H^2)AzO, SO^3$ . . . . $(HgO)^3SO^3$.
$(HgCl^2, (Hg^2H^2)Az,Cl$. . . . . $(HgCl)^2$, AmCl, etc.

Bien entendu qu'on peut traduire ces formules d'après la théorie des types. Par exemple :

$$(HgO)^2, (Hg^2H^2)AzO, AzO^5 \text{ deviendra : } \left. \begin{matrix} AzΘ^2 \\ \begin{pmatrix} Hg^2 \\ H^2 \end{pmatrix} Az \\ Hg^2 \end{matrix} \right\} Θ^2, \text{ etc.}$$

Cette théorie s'applique également aux autres groupes polyatomiques de M. Millon, chez quelques-uns desquels on peut trouver un *monomercurammonium* fonctionnant comme le précédent. Ainsi $Hg^2Cl, AzH^3 = \left. \begin{matrix} Hg_\alpha \\ H^3 \end{matrix} \right\} Az,Cl$. Ici, Hg_α représente du *mercurosum*.

Quant à la série des sels de M. Millon, cette théorie a l'avantage de la faire rentrer dans le groupe de combinaisons que le mercure nous donne habituellement. Elle y fait admettre un *dimercurammonium* qu'on retrouve dans la plupart des composés ammoniacaux de mercure. Enfin, elle expliquerait jusqu'à un certain point le caractère basique si prononcé de ce sigulier oxyde ammoniomercurique. Voici comment :

L'hydrogène est évidemment un métal : ceci peut se déduire non-seulement du rôle chimique qu'il joue dans presque toutes les combinaisons, mais aussi de quelques-unes de ses propriétés physiques, par exemple sa conductibilité par la chaleur.

En le comparant aux autres métaux, on voit que ceux-ci ont un équivalent singulièrement plus élevé que lui. Et si l'idée de Prout était vraie, si les éléments chimiques étaient la manifestation d'une matière unique sous divers états de condensation, n'est-il pas vrai que l'hydrogène paraîtrait devoir être le point de départ de tous ces éléments ? Or il est un fait très-remarquable à mon avis, c'est que, dans les oxydes des ammoniums composés, minéraux ou organiques, plus l'hydrogène se trouve condensé, plus ces corps prennent le caractère basique. C'est ce dont on s'apercevra facilement en comparant

successivement entre eux les corps des diverses séries qui vont de l'ammoniaque ordinaire à l'oxyde hydraté de tétréthylammonium, base tellement puissante qu'on l'avait proclamée la *potasse du règne organique!* Quel corps donc, si ce n'est l'hydrogène, apporterait dans ce moule constant (M^4) Az,O ce caractère basique de plus en plus puissant? — Or, n'en est-il pas de même pour la base ammonimercurique? Un métal, le mercure, formant un oxyde HgO d'une énergie ordinaire, celui-ci doit voir s'élever son pouvoir basique, lorsque se condenseront dans sa molécule les éléments d'un métal... *plus métallisé...* (qu'on me passe cette expression), c'est-à-dire les éléments d'un ammonium composé dans lequel il y aura non-seulement de l'hydrogène $H^2=2$, mais encore du mercure $Hg^2=200$.

Je crois donc pouvoir dire, avec les réserves nécessaires, que *toutes les fois que l'hydrogène métal s'accumule dans la molécule d'un ammonium composé, la basicité de l'oxyde qui correspond à cet ammonium s'en accroît proportionnellement.* Le même phénomène s'observe, et peut-être avec plus d'intensité si c'est un métal (platine, mercure, etc.) qui vient prendre la place de cet hydrogène.

Cette observation, traduite d'une manière un peu différente, s'appliquerait sans doute aussi aux radicaux organométalliques.

Telles sont les quelques observations de théorie générale par lesquelles j'ai cru devoir terminer cette thèse. Sans être douées d'une bien grande portée ni d'une véritable nouveauté, il m'a semblé qu'elles n'étaient peut-être pas dénuées de tout fondement et qu'elles n'étaient pas étrangères à tout progrès.

TABLE MÉTHODIQUE

DES OUVRAGES CITÉS DANS CETTE THÈSE.

Ainsi qu'on a pu le constater, la bibliographie du mercure est considérable ; c'est ce qui m'a fait imaginer le classement dont j'ai parlé au début de ce travail et qu'on trouve ici. Les ouvrages consultés y sont rangés par ordre alphabétique ; les indications relatives à chaque ouvrage y sont données successivement suivant l'ordre naturel des volumes et des pages. Les numéros de renvoi, pris dans le texte, conduisent donc directement aux sources où j'ai puisé les éléments de cette thèse.

J'ajouterai que, en dehors des mémoires originaux, on peut prendre une idée suffisante de l'ensemble des travaux qui ont été publiés sur le mercure en lisant les articles consacrés à ce métal dans les ouvrages de Fourcroy, Mérat et Delens, Pelouze et Frémy, Mialhe, Orfila, Trousseau et Pidoux. On consultera aussi les recherches particulières publiées par MM. Guibourt, Rob. Kane et Millon.

Annales de Chimie, 1re série, commencée en 1790.

Numéros.	Tomes.	Pages.	Numéros.	Tomes.	Pages.	Numéros.	Tomes.	Pages.
1	IV	25	12	XXXVIII	324	23	LXXVII	128
2	VI	39	13	XLIV	176	24	XC	252
3	X	294	14	LI	195	25	*id.*	268
4	XIV	34	15	LIV	117	26	XCI	27
5	*id.*	212	16	LVIII	303	27	*id.*	161
6	XXII	122	17	LXIV	90	28	*id.*	225
7	XXV	261	18	LXVI	168	29	*id.*	252
8	XXVIII	206	19	*id.*	214	30	XCV	136
9	XXX	162	20	*id.*	366	31	*id.*	175
10	*id.*	193	21	LXX	189			
11	*id.*	212	22	*id.*	225			

Annales de Chimie et de Physique, 2e série, commencée en 1816.

Numéros.	Tomes.	Pages.	Numéros.	Tomes.	Pages.	Numéros.	Tomes.	Pages.
32	I	295	43	XIX	137	55	XXXV	421
33	*id.*	373	44	*id.*	183	56	XL	46
34	II	5	45	XXI	99	57	XLII	263
35	*id.*	105	46	XXIV	264	58	XLIV	189
36	IV	334	47	*id.*	294	59	XLVI	411
37	VII	124	48	XXXII	360	60	XLIX	369
37 *bis*	VIII	60	49	XXXIV	100	61	L	391
38	*id.*	99	50	*id.*	337	62	LXIII	106
39	IX	247	51	XXXV	291	62 *bis*	LXIV	90
40	X	»	52	*id.*	294	63	LXVI	366
41	XII	58	53	*id.*	337			
42	XVI	77	54	*id.*	345			

Annales de Chimie et de Physique, 3e série, commencée en 1841.

64	I	129	76	XVIII	367	88	XXIV	257
65	VI	159	77	id.	368	89	XXVII	315
66	VII	416	78	id.	369	90	id.	386
66 *bis*	VIII	463	79	id.	372	90 *bis*	XLI	192
67	XVIII	335	80	id.	373	91	id.	461
68	id.	339	81	id.	387	92	id.	494
69	id.	340	82	id.	389	93	XLVI	492
70	id.	341	83	id.	392	94	L	488
71	id.	346	83 *bis*	id.	401	95	LI	361
72	id.	349	84	id.	402	96	LIII	493
73	XVIII	354	85	id.	417	97	LV	123
74	id.	355	86	id.	425	98	LVI	497
75	id.	364	87	XX	446			

Annales de Chimie et de Physique, 4e série, commencée en 1864

99	I	300	100	II	21, 25, 27

ANTHON (Ern.). Manuel de Synonymie chimique et pharmaceutique, 1862.

100 *bis*

ASTRUC (Joa.). De Morbis Veneris, 1736.

101 lib. VI, cap. 7, p. 118

Annuaires de Chimie. Voyez BERZÉLIUS et MILLON.

BARRESWIL. Voyez Répertoire de Chimie appliquée.

BAUDRIMONT (Alex.). Traité de Chimie, 1844.

102	I	36	105	II	319	108	II	323
103	id.	298	106	id.	320	109	id.	324
104	II	316	107	id.	322			

BAUDRIMONT (Ern.). Thèse de Chimie pour le doctorat ès sciences, 1864.

110	»	73	111	»	78, 80, 81	112	»	98

BAUMÉ. Chimie expérimentale et raisonnée, 1773; 3 vol. in-8°.

113	II	390	116	II	415	119	II	466
114	id.	403	117	id.	431	120	id.	469
115	id.	408	118	id.	465			

BERZÉLIUS. Annuaire de Chimie de 1837, et de 1841 à 1848.

121	1837	41	128	1841	92	135	1842	56
122	id.	74	129	id.	93	136	id.	61
123	id.	75	130	id.	94	137	id.	76
124	1841	4	131	id.	99	138	1843	86
125	id.	37	132	id.	123	139	id.	94
126	id.	47	133	1842	21	139 *bis*	1844	35
127	id.	66	134	id.	48	140	id.	55

141	1844	86	147	id.	104	154	id.	137
142	id.	120	148	id.	126	155	id.	141
143	id.	132	149	id.	161	156	id.	153
144	id.	156	150	id.	220	157	1848	61
145	1845	84	151	id.	264	158	id.	84
145 *bis*	id.	163	152	id.	373	159	id.	94
146	1846	79	153	1847	103			

BERZÉLIUS. Traité de Chimie. Édition française, 1845.

160	I	116

BOUCHARDAT. Voyez Répertoire de Pharmacie.

BRIANT, CHAUDÉ et GAULTIER DE CLAUBRY. Traité de Médecine légale, 7e édit., 1863.

161	»	679, 712

CHEVALLIER. Dictionnaire des Falsifications, 2e édit., 1854.

162	I	218	166	II	52	169	id.	121
163	id.	220	166 *bis*	id.	54	170	id.	152
164	id.	237	167	id.	119			
165	id.	537	168	id.	120			

CHEVALLIER. Voir Journal de Chimie médicale.

Codex français de 1837.

171	»	65	175	»	95	179	»	147
172	»	71	176	»	102	180	»	463
173	»	73	177	»	104	181	»	468
174	»	90	178	»	142	182	»	483

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences.

183	XVI	1313	189	XXXIII	375	196	XLV	1044
184	id.	1451	190	XXXIV	905	197	XLVI	52
185	XX	1303	191	XXXVIII	346	198	id.	53
186	id.	1658	192	XXXIX	1013	199	id.	252
186 *bis*	XXI	223	193	XLIII	33	200	XLVIII	398
187	XXIII	762	194	id.	165	201	LII	1049
188	XXXI	546	195	id.	322	202	LIX	301

DAGUIN. Traité de Physique, 1855; 3 vol. in-8°.

203	I	238	204	id.	764	205	II	801

DE LA FRAMBOISIÈRE (Œuvres de Nicolas-Abraham). Lyon, 1669.

206	»	43	207	»	807

Dictionnaire du Commerce et de la Navigation. Paris, Guillaumin, 1859; 2 vol.

208	I	678	209	II	614

DUFRÉNOY. Traité de minéralogie, 1847.

210	II	655	211	id.	660	212	id.	664

Encyclopédie méthodique. Chimie, par Fourcroy, 1808.

213	V	13	218	*id.*	23	223	*id.*	36
214	*id.*	17	219	*id.*	27	224	*id.*	37
215	*id.*	20	220	*id.*	28	225	*id.*	728
216	*id.*	21	221	*id.*	31			
217	*id.*	22	222	*id.*	33			

Gerhardt (Ch.). Traité de Chimie organique, 1853; 4 vol. in-8°.

226	I	261	231	*id.*	358	237 *bis*	*id.*	654
226 *bis*	*id.*	281	232	*id.*	359	238	*id.*	740
226 *ter*	*id.*	283	233	*id.*	360	239	II	40
227	*id.*	354	234	*id.*	364	239 *bis*	*id.*	708
228	*id.*	355	235	*id.*	414	239 *ter*	III	968
229	*id.*	356	236	*id.*	422	239 *quater*	IV	948
230	*id.*	357	237	*id.*	441			

Girardin Chimie élémentaire, 4e édit., 1860.

240	»	807	242	»	817	243	»	820
241	»	808						

Guibourt. Histoire naturelle des drogues simples, 4e édit., 1849.

244	I	182	245	*id.*	184

Guibourt. Thèse sur le Mercure et sur ses combinaisons avec l'oxygène et le soufre. Paris, 1816.

246	»	11	252	»	22	258	»	28
247	»	12	253	»	23	259	»	34
248	»	14	254	»	24	260	»	37
249	»	16	255	»	25	261	»	39
250	»	18	256	»	26			
251	»	19	257	»	27			

Henry et Guibourt. Pharmacopée raisonnée, 3e édit., 1841.

262	»	iij	266	»	448	270	»	579
263	»	444	267	»	492	271	»	619
264	»	445	268	»	561	272	»	621
265	»	446	269	»	578	273	»	631

Hoefer (Ferd.). Histoire de la Chimie, 1842; 2 vol. in-8°.

274	I	17	279	*id.*	313	284	*id.*	40
275	*id.*	133	280	*id.*	322	285	*id.*	49
276	*id.*	233	281	*id.*	364	286	*id.*	59
277	*id.*	243	282	*id.*	461	287	*id.*	68
278	*id.*	253	283	II	18	288	*id.*	227

Hoefer (Ferd.). Traité de Chimie, 1841.

289	»	47

JAMES. Dictionnaire universel de Médecine, 1748 ; 6 vol.

290	VI	757						

Journal de Chimie médicale, 1re série, commencée en 1825. (CHEVALLIER, FÉE, GUIBOURT, etc.)

291	II	274	296	IV	165	301	VII	161
292	III	217	297	V	265	302	VIII	669
293	*id.*	377	298	*id.*	628	303	IX	669
294	*id.*	577	299	VI	35	304	X	701
295	IV	1	300	*id.*	473			

Journal de Chimie médicale, 2e série, commencée en 1835 (Chevallier).

305	I	426	311	III	85	317	IX	28
306	*id.*	436	312	*id.*	123	318	*id.*	68
307	*id.*	477	313	*id.*	220	319	*id.*	288
308	II	335	314	*id.*	509	320	*id.*	311
309	*id.*	496	315	*id.*	563	321	*id.*	625
310	*id.*	647	316	IV	561	322	*id.*	645

Journal de Chimie médicale, 3e série, commencée en 1845 (Chevallier).

323	I	489	327	IV	325	331	VI	401
324	III	121	328	*id.*	491	332	VII	551
325	*id.*	326	329	V	151			
326	IV	306	330	*id.*	264			

Journal de Chimie médicale, 4e série, commencée en 1855 (Chevallier).

333	I	524	337	*id.*	508	341	VIII	147
334	*id.*	681	338	*id.*	649	342	X	274
335	II	150	339	III	590			
336	*id.*	189	340	IV	498			

Journal de la Société de Pharmacie. Ann. 6, 7 et 8 de la République française.

343	»	8	345	»	116	347	»	361
344	»	60	346	»	229			

Journal de Pharmacie (Bulletin), 1re série, commencée en 1809.

348	I	17	354	II	193	361	III	193
348 *bis*	*id.*	329	355	*id.*	209	362	*id.*	202
349	*id.*	398	356	*id.*	248	362 *bis*	*id.*	355
350	*id.*	399	357	*id.*	252	363	IV	36
351	*id.*	426	358	*id.*	498	364	*id.*	102
352	II	95	359	*id.*	568	365	*id.*	133
353	*id.*	190	360	III	4	366	VI	80

Journal de Pharmacie, 2e série, commencée en 1815.

367	I	92	370	I	453	373	IV	224
368	*id.*	193	371	III	187	374	VI	170
369	*id.*	241	372	*id.*	539	375	*id.*	218

376	VI	493	397	XIII	203	418	XVIII	123
377	VII	493	398	*id.*	403	419	*id.*	223
378	VIII	103	399	XIV	16	420	*id.*	228
379	*id.*	145	400	*id.*	185	421	*id.*	295
380	*id.*	178	401	*id.*	228	422	XIX	221
381	*id.*	545	402	*id.*	285	423	XX	472
382	IX	190	403	*id.*	488	424	XXI	683
383	*id.*	381	404	*id.*	530	424 *bis*	XXII	152
384	XI	215	405	*id.*	610	424 *ter*	*id.*	503
385	*id.*	246	406	XV	31	425	*id.*	548
386	*id.*	349	407	*id.*	55	426	*id.*	576
387	XII	186	408	*id.*	315	427	*id.*	607
388	*id.*	227	409	*id.*	443	428	XXIII	1
389	*id.*	238	410	*id.*	470	429	XXIV	252
390	*id.*	453	411	*id.*	522	430	*id.*	253
391	*id.*	465	412	XVI	51	431	*id.*	472
392	*id.*	561	413	*id.*	302	431 *bis*	XXV	223
393	*id.*	651	414	*id.*	662	432	XXVI	21
394	XIII	48	415	XVII	175	433	*id.*	108
395	*id.*	98	416	*id.*	351	434	*id.*	474
396	*id.*	158	417	*id.*	456	435	XXVII	370

Journal de Pharmacie et de Chimie, 3e série, commencée en 1842.

436	I	233	464	IX	130	493	XXVII	210
437	*id.*	293	465	*id.*	134	494	XXVIII	66
438	*id.*	373	466	*id.*	256	495	*id.*	207
439	II	315	467	*id.*	438	496	XXIX	160
440	*id.*	434	468	X	246	497	*id.*	247
440 *bis*	*id.*	439	469	*id.*	420	498	*id.*	288
441	*id.*	502	470	XI	57	499	*id.*	352
442	III	121	471	*id.*	271	500	XXX	299
443	*id.*	218	472	XII	208	501	XXXI	119
444	*id.*	309	473	XIII	369	502	*id.*	271
445	*id.*	446	474	*id.*	465	503	*id.*	422
446	*id.*	464	475	XIV	188	504	*id.*	465
447	IV	9	476	*id.*	321	505	XXXII	51
448	*id.*	36	477	XV	164	506	XXXIII	54
449	*id.*	39	478	*id.*	391	507	*id.*	63
450	*id.*	109	479	XVI	93	508	*id.*	219
451	*id.*	182	480	XIX	303	509	*id.*	321
452	*id.*	201	481	*id.*	216	510	XXXIV	87
453	*id.*	277	482	XX	124	511	*id.*	443
454	*id.*	325	483	*id.*	270	512	XXXV	37
455	V	75	484	XXI	266	513	*id.*	146
456	*id.*	130	485	*id.*	299	514	*id.*	341
456 *bis*	*id.*	352	485 *bis*	XXII	119	515	*id.*	387
457	VI	47	486	XXIII	50	516	*id.*	393
458	*id.*	385	487	*id.*	628	517	XXXVI	38
459	VII	184	488	XXIV	80	518	*id.*	260
460	*id.*	442	489	*id.*	251	519	*id.*	389
461	VIII	1	490	XXVI	87	519 *bis*	XXXVII	126
462	*id.*	61	491	XXVII	55	519 *ter*	XXXVIII	158
463	*id.*	297	492	*id.*	65	520	*id.*	311

521	*id.*	333	525	XLII	175	529	*id.*	402
522	XXXIX	231	526	*id.*	235	530	XLIII	477
523	*id.*	425	527	*id.*	256	531	XLV	380
524	XLI	279	528	*id.*	363			

LAVOISIER. Traité de Chimie, 2e édit., 1793; 2 vol. in-8°.

532	I	33	533	*id.*	37

LE CANU. Cours complet de Pharmacie, 1842; 2 vol. in-8°.

534	II	118	537	*id.*	179	540	*id.*	269
535	*id.*	153	538	*id.*	180			
536	*id.*	170	539	*id.*	268			

LÉMERY. Cours de Chymie, 7e édit., 1690.

541	»	66	543	»	226	545	»	243
542	»	210	544	»	241			

LÉMERY. Dictionnaire universel des drogues simples, 1759.

546	»	248

LÉMERY. Pharmacopée universelle, 3e édit., 1738.

547	»	1058

MACQUER, Dictionnaire de Chimie, 2e édit., 1778.

548	II	265	549	*id.*	549

MALAGUTI. Leçons élémentaires de chimie, 2e édit., 1860.

550	I	202, 204	554	*id.*	931	557	*id.*	940
551	*id.*	218	555	*id.*	934	558	*id.*	947
552	*id.*	359	555 *bis*	*id.*	935	559	*id.*	948
553	*id.*	430	556	*id.*	937			

Mémoires de l'Académie des Sciences.

560	1754	»	561	1764	»	562	1847	»

MÉRAT et DELENS. Dictionnaire universel de Matière médicale, 1832; 7 vol.

563	IV	339	567	*id.*	349	571	*id.*	360
564	*id.*	341	568	*id.*	350	572	*id.*	367
565	*id.*	343	569	*id.*	353			
566	*id.*	348	570	*id.*	355			

MIALHE. Chimie appliquée à la Physiologie, 1856.

573	»	396	576	»	442, 484	579	»	469
574	»	425	577	»	453	579 *bis*	»	479
575	»	436	578	»	468			

MILLON et REISET. Annuaire de Chimie, 7 vol., 1845 à 1851.

580	1843	103	584	*id.*	115	588	*id.*	300
581	1846	93	585	*id.*	125	589	*id.*	538
582	*id.*	218	586	1848	103	590	1850	10
583	1847	89	587	1849	251	591	*id.*	129

ORFILA. Traité de Toxicologie, 5[e] édit., 1852 ; 2 vol.

592	I	652						

PELOUZE et FRÉMY. Traité de Chimie générale, 2[e] édit., 1854 ; 6 vol.

593	III	264	596	*id.*	279	599	*id.*	295
594	*id.*	266	596 *bis*	*id.*	282	600	*id.*	296
594 *bis*	*id.*	268	597	*id.*	289	601	*id.*	300
595	*id.*	272	598	*id.*	290	602	*id.*	301

PENICHER. Collectanea pharmaceutica. Paris, 1695.

603	»	49						

Répertoire de Chimie appliquée. BARRESWIL, 1859 à 1863.

604	III	354						

Répertoire de Chimie pure. WURTZ, 1859 à 1862. Continué sous le nom de Bulletin de la Société chimique de Paris.

605	I	60, 407	610	*id.*	62	615	IV	418
606	*id.*	138	611	*id.*	250	616	V	203
607	*id.*	247	612	*id.*	324	617	VI	25
608	*id.*	491	613	III	141			
609	II	53	614	*id.*	179			

Répertoire de Pharmacie. BOUCHARDAT, depuis 1844 jusqu'en 1864.

618	I	4	622	II	361	627	XII	135
619	*id.*	5	623	III	67	628	*id.*	239
619 *bis*	*id.*	45	624	IV	207	629	*id.*	371
620	*id.*	173	625	VII	324	630	XIII	107
621	*id.*	260	626	IX	220			

REVEIL. Formulaire raisonné des Médicaments nouveaux, 1864.

631	»	370	632	»	396			

Revue scientifique. QUESNEVILLE, commencée en 1840.

633	I	245	636	II	48	640	*id.*	414
634	*id.*	256	637	IV	174	641	XIX	79
635	*id.*	263	638	XVIII	241	642	XX	444
635 *bis*	*id.*	304	639	*id.*	262	643 (*Monit. scient.*, 1861.)		

SOUBEIRAN. Traité de Pharmacie, 4[e] édit., 1853.

644	II	445	649	*id.*	462	653	*id.*	484
645	*id.*	448	650	*id.*	467	654	*id.*	485
646	*id.*	449	651	*id.*	471	655	*id.*	489
647	*id.*	451	652	*id.*	474	656	*id.*	490
648	*id.*	453	652 *bis*	*id.*	482	657	*id.*	496

THÉNARD. Traité de Chimie, 6[e] édit., 1834 ; 5 vol.

657 *bis*	II	5	659	II	158	661	*id.*	555
658	*id.*	144	660	*id.*	257			

Trousseau et Pidoux. Traité de Thérapeutique, 6e édit., 1858.

662	I	186	664	*id.*	189	666	*id.*	238
663	*id.*	187	665	*id.*	191			

Valser (A). Thèse inaugurale (Pharmacie), 1862.

667	»	»

Wurtz (A). Traité élémentaire de Chimie médicale, 1864.

668	I	616	671	*id.*	620	673 *bis*	»	631
669	*id.*	617	672	*id.*	622			
670	*id.*	619	673	*id.*	628			

Wurtz (A). Sur quelques points de Philosophie chimique, 1864.

674	»	163	676	»	186	677	»	221
675	»	175						

ERRATA.

Pages.	*Lignes.*	*Au lieu de :*	*Lisez :*
45	10	mercuriques	mercurique
47	25	395	595
50	17	que Neumann nomme	que Neumann nomma
52	3	534	536
57	dernière	Ko	KO
62	12	escarrotiques	escharotiques
64	19	de ces équivalents	à équivalents
67	5	196	596
84	24	2 (AzO^5), HO	2 (AzO^5, HgO), HO
85	7	Hgo	HgO
115	n° 319 IX 288	2e série	1re série
70	2	s'élèvent	se clivent
71	dernière	H^9	H^5

Paris. — Imprimé par E. Thunot et Ce, rue Racine, 26.

